



TIETO- JA SÄHKÖTEKNIIKAN TIEDEKUNTA
ELEKTRONIIKAN JA TIETOLIIKENNETEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

DIPLOMITYÖ

Homekasvuston mittaaminen ioniliikkuvuusspektrometrillä

Tekijä

Taneli Salmi

Valvoja

Sami Myllymäki

Toinen tarkastaja

Ulla Haverinen-Shaughnessy

Työn tekninen ohjaaja

Osmo Anttalainen

Kesäkuu 2021

Salmi T. (2021) Homekasvuston mittaaminen ioniliikkuvuusspektrometrillä. Oulun yliopisto, tieto- ja sähkötekniikan tiedekunta, elektroniikan ja tietoliikennetekniikan tutkinto-ohjelma. Diplomityö, 58 s.

TIIVISTELMÄ

Tässä diplomityössä tutkittiin, soveltuuko ioniliikkuvuusspektrometria homeen tunnistukseen sisäilmaa mittaamalla. Mikrobiologisille epäpuhtauksille altistumisella on todettu olevan terveysvaikutuksia. Tästä syystä on tärkeää havaita mahdolliset epäpuhtaudet sisäilmasta.

Tutkimusta varten kehitettiin mittausjärjestelmä ja testattiin differentiaalista ioniliikkuvuusspektrometriä ja sen käyttöä sisäilma-anturina. Työssä käsiteltiin anturin teoriaa sähkötekniikan ja elektroniikan näkökulmasta.

Aikaisempien tutkimusten perusteella selvitettiin homeiden aineenvaihduntatuotteista sellaisia yhdisteitä, joiden avulla homeita voitaisiin tunnistaa sisäilmaa mittaamalla. Tutkimuksen kohteena oli *Stachybotrys chartarum*-home, jota kasvatettiin kipsilevyllä mittauksia varten. Työssä testattiin anturin ja mittasysteemin kykyä tunnistaa aineenvaihduntatuotteita.

Alustavien tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että differentiaalista ioniliikkuvuusspektrometria voidaan käyttää tunnistamaan aktiivinen mikrobikasvusto kipsilevyiltä. Työssä käytetyn mittausjärjestelmän näytteenottoa tulee jatkokehittää.

Tämä työ antaa pohjan ioniliikkuvuusspektrometriin perustuvan mittajärjestelmän jatkokehittämiselle homekasvuston havaitsemiseen.

Avainsanat: DMS, sisäilma, home, MVOC.

Salmi T. (2021) Mold detection with ion mobility spectrometry. University of Oulu, Degree Programme in Electronics and Communications Engineering. Master's Thesis, 63 p.

ABSTRACT

The suitability of ion mobility spectrometry was investigated in this thesis for detection of molds by measuring indoor air. Exposure to microbial pollutants have been associated with health effects. It is important to detect potential contaminants for that reason.

A measurement system was developed and differential ion mobility spectrometry was tested as an indoor air quality sensor. The sensor theory was explored from the perspective of electrical engineering.

Based on previous studies, metabolic compounds that could be used to identify molds by measuring indoor air was investigated.

The subject of the study was *Stachybotrys chartarum*-mold and it was cultivated on a plasterboard for test measurements. The ability of the sensor and measuring system to detect metabolic products was tested in the work.

Based on preliminary results, differential ion mobility spectrometer can be used to detect microbial growth on plasterboard. The sampling of the measurement system used in the work must be further developed. This thesis provides a basis for the further development of a measurement system based on ion mobility spectrometry for detecting mold growth.

Key words: DMS, indoor air, mold, MVOC.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	2
ABSTRACT	3
SISÄLLYSLUETTELO	4
ALKULAUSE.....	5
LYHENTEIDEN JA MERKKIEN SELITYKSET.....	6
1 JOHDANTO	8
1.1 Tutkielman tavoitteet.....	8
2 DIFFERENTIAALISEN IONILIKKUVUUSSPEKTROMETRIAN TEKNIIKAN PERUSTEET JA TEKNIIKAN NYKYTILA.....	10
2.1 Kaasusensorit.....	10
2.2 Ioniliikkuvuusspektrometri	10
2.3 Differentiaalinen ioniliikkuvuusspektrometri	11
2.4 Ioniliikkuvuusspektrometrian teoria.....	12
2.5 Korkean jännitteen epäsymmetrisen aaltomuodon generaattori	18
3 VALOIONISAATIOILMAISIN	21
4 MIKROBIN JA KEMIKAALIEN MITTAUKSET	22
4.1 Aikaisempi mikrobiperäisten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden tutkimus.....	22
4.1.1 Kosteusvauriokohteissa esiintyvät mikrobit.....	22
4.1.2 <i>Stachybotrys chartarum</i>	24
4.2 Kaasujen mittaukset	24
4.3 Mikrobin mittaukset	25
5 MITTAUSTEN TOTEUTUS	29
5.1 Olfactomics AGASAM-mittalaite.....	29
5.2 Kemikaalimittaukset.....	29
5.3 <i>Stachybotrys chartarum</i> in mittaukset	31
6 MITTAUSTULOKSET	34
6.1 Spektrikuvan esittely	34
6.2 Datan käsittely	36
6.3 Kemikaalimittausten tulokset	36
6.4 Referenssimittaukset	48
6.5 <i>Stachybotrys chartarum</i> in mittaustulokset	51
6.6 <i>Stachybotrys chartarum</i> in ja muiden mittausten korrelaatio	53
7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	54
8 YHTEENVETO.....	56
9 LÄHDELUETTELO	57
10 LIITTELUETTELO.....	59

ALKULAUSE

Tämä diplomityö on tehty Oulun yliopiston mikroelektroniikan tutkimuskeskukselle yhteistyössä Olfactomics Oy:n kanssa. Kiitokset Olfactomics Oy:lle anturin lainaamisesta työhön. Haluan kiittää DI Osmo Anttalaista asiantuntevasta ohjauksesta, kärsivällisyydestä ja tuesta. Haluan kiittää työni ohjaajaa dosentti Sami Myllymäkeä erinomaisesta ohjauksesta, tuesta ja työn mahdollistamisesta. Suuret kiitokset kuuluvat asiantuntijana toimimisesta professori Ulla Haverinen-Shaugnessylle.

Haluan kiittää isoisääni DI Hannu Salmea aiheesta ja opastuksesta työssäni. Lopuksi haluan kiittää vanhempiani, perhettäni, ystäviäni ja erityisesti puolisoani saamastani tuesta sekä työn että opintojen aikana.

Oulussa 11.6.2021

Taneli Salmi

LYHENTEIDEN JA MERKKIEN SELITYKSET

DMS	differential ion mobility spectrometry, differentiaalinen ioniliikkuvuuspektrometri
FAIMS	field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry, Epäsymmetrisen kenttäaallon ioniliikkuvuuspektrometri
GC	kaasukromatografia
IMS	ion mobility spectrometry, ioniliikkuvuuspektrometria
IP	ionisaatiopotentiaali
MVOC	mikrobiperäinen haihtuva orgaaninen yhdiste
PID	valoionisaatiodetektor
TOF	Time-of-flight
UV	Ultravioletti
VOC	Volatile Organic Compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet
WHO	World Health Organization, Maailman terveysjärjestö
cfu	colony forming unit, pesäkkeen muodostava yksikkö
ppb	parts per billion, miljardisosa
ppm	parts per million, miljoonasosa
ppt	parts per thousand, tuhannesosa
A_R	kohinan amplitudi
C_V	kompensaatiojännite
D	diffuusiokerroin
d	ionin siirtymä
D_V	dispersiojännite
E	sähkökenttä
E_{BD}	läpilyöntijännite
g	elektrodien välimatka
K	liikkuvuuskerroin
k_b	boltzmannin vakio
K_0	normalisoitu, alennettu liikkuvuusvakio
m	ionin massa
M	kaasumolekyylin massa
pc	huippukapasiteetti
Q	hyvyysluku
q	ionin varaus
R	erotteluteho
S	erottelukentän amplitudi
t_F	ionien keskimääräinen vapaa aika törmäysten välillä
t_{rx}	relaksaatioaika
t_c	dispersiojaksonaika
v_d	drift-nopeus
z	ionin varaustila
$\alpha(E)$	liikkuvuusfunktio
θ	Ionien kiihtyvyys sähkökentässä
μ	diffuusio- ja kaasumolekyylin normalisoitu massa
ξ	absorptiokerroin

Ω

törmäyspoikkipinta-ala

1 JOHDANTO

WHO:n mukaan puhdas sisäilma yksi tärkeistä perusoikeuksista. Ihmiset viettävät suuren osan ajastaan sisätiloissa, joten ilmanlaatu sisätiloissa on tärkeässä roolissa terveyden ja hyvinvoinnin kannalta. [1]

On olemassa näyttöä, että homeille altistuminen nostaa hengityssairauksille sairastumisen riskiä. [1] Tästä syystä on tärkeää havaita mahdolliset epäpuhtaudet sisäilmasta.

Ilmastonmuutos ja sen seuraukset todennäköisesti lisäävät kosteusvaurioituneiden rakennuksien määrää. [1]

Kirjallisuuden mukaan ihmisten altistumiselle epäpuhtauksille on olemassa vain suuntaa antavia mittareita, eikä homevaurioiden linkittäminen terveysongelmiin ole ollut ongelmatonta. Tämä johtuu luotettavan menetelmän puutteesta, jolla voitaisiin arvioida altistumista erityisesti bioaerosoleille. [1]

Aktiivisen kasvun aikana homeet tuottavat päästöjä, eli MVOC-yhdisteitä (mikrobiperäiset orgaaniset yhdisteet). [3] Ne ovat hiilivetyjä, kuten alkoholeja, amiineja, aldehydejä, ketoneja ja sulfideja. Jotta MVOC-mittauksilla pystyttäisiin analysoimaan rakennuksia, täytyisi löytää homeille uniikit MVOC-yhdisteet, jotka eivät olisi muista lähteistä peräisin. [4]

Vain pieni osa homeesta kasvaa näkyvissä. Monissa tapauksissa home kasvaa esimerkiksi rakenteissa piilossa, jolloin home on paljon vaikeampaa havaita. Homeiden havaitsemiseen löytyy ratkaisuja, esimerkiksi materiaalinäytteenotto tai havaitsemalla homeelle tyypillisiä aineenvaihduntatuotteita. [2] Tutkimuksissa on ehdotettu MVOC:ien käyttämistä homekasvustojen havaitsemiseen. Ne läpäisevät helposti rakenteita, joten ne ovat hyviä merkkiaineita. [5]

Kaikilla mikrobivaurioituneista materiaaleista löytyvillä homeilla on myös luonnossa alkuperä. Tämä asettaa haasteen niiden aineenvaihduntatuotteiden mittaamiselle, koska erot kuivan ja kosteusvaurioituneen rakennuksen välillä voi olla pieniä. [6] Tästä syystä olisi tarpeellista mitata sekä mikrobivaurioituneita, että vaurioitumattomia rakennuksia.

Tämä työ käsittelee ioniliikkuvuuspektrometrian käyttöä sisäilmaanturina. Sen teoriaa käsitellään erityisesti elektroniikan ja sähkötekniikan näkökulmasta. Työn tavoitteina on kehittää mittausjärjestelmä, jolla pystytään tunnistamaan homekasvusto sisätiloissa ja suunnitella mittausten toteutus.

Kirjallisuuden mukaan ioniliikkuvuuspektrometrian käyttö homeiden aineenvaihduntatuotteiden havaitsemisessa näyttää lupaavalta. [2, 7] Sen mittaus- ja analysointiajat ovat lyhyet, ja sitä on käytetty 30 vuotta tunnistamaan kemiallisia aineita, räjähteitä ja huumeita. [2]

1.1 Tutkielman tavoitteet

Työn tavoitteena oli rakentaa mittausjärjestelmä, jolla voidaan tutkia, pystytäänkö ioniliikkuvuuspektrometria-tekniikkaa käyttämällä erottamaan huoneilmassa mahdollisesti esiintyviä mikrobiperäisiä toksisia aineenvaihduntatuotteita. Tutkimuksen tavoitteena oli rakentaa laboratorio-olosuhteisiin hallittu mikrobikasvusto, jolla pystyttäisiin simuloimaan talon rakenteissa kasvavaa homea. Tämän järjestelmän avulla pyrittiin todentamaan anturin erottelukyky aktiivisen homekasvuston tuottamille aineenvaihduntatuotteille.

Tutkielmassa kartoitettiin myös kosteusvauriomikrobien aineenvaihduntatuotteita kirjallisuuden perusteella. Aineenvaihduntatuotteista tulisi löytää muutama merkkiaine, jotka paljastaisivat aktiivisen mikrobikasvuston.

Tutkielmassa tehtiin myös katsaus ioniliikkuvuuspektrometrian teoriaan. Kaasujen mittaamiseen liittyy haasteita, joten teorian ymmärtäminen luo pohjan niiden mittaamiselle.

Tämän diplomityön tutkimusongelmat ovat seuraavat:

Pystytäänkö DMS:n avulla tunnistamaan aktiivinen mikrobikasvusto rakennusmateriaalista mittaamalla kaasuja ilmasta?

Pystyykö DMS tunnistamaan kemikaaleja, joita homeet tuottavat aineenvaihduntatuotteinaan?

Mitä kaasuja ilmasta pitää havaita, että voidaan tunnistaa aktiivinen mikrobikasvusto?

2 DIFFERENTIAALISEN IONILIIKKUVUUSSPEKTROMETRIAN TEKNIKAN PERUSTEET JA TEKNIKAN NYKYTILA

Tässä kappaleessa esitellään ioniliikkuvuusspektrometrian teoria, tarkemmin differentiaalisen ioniliikkuvuusspektrometrian teoria. Ensiksi käsitellään kaasusensoreihin liittyviä ominaisuuksia ja niihin liittyviä haasteita. Sitten työ käsittelee ioniliikkuvuusspektrometrian teoriaa ja esittelee IMS- ja DMS-laitteen toimintaperiaatteen.

2.1 Kaasusensorit

Kaikille sensoreille tyypillisiä ominaisuuksia ovat stabiilius, toistettavuus, lineaarisuus, hystereesi, saturaatio, vasteaika ja mitta-alue. Kemiallisilla sensoreilla on kuitenkin kaksi erityispiirrettä. Ne ovat selektiivisyys ja herkkyys. Kemiallisten sensorien tarvitsee olla selektiivisiä ja herkkiä, koska niitä käytetään identifiointiin ja kvantifiointiin. [8]

Selektiivisyys kertoo, miten hyvin sensori antaa vastetta vain halutulle mittauskohteelle, ja miten hyvin se suodattaa muut kohteet pois sen vasteesta. [8]

Herkkyys kertoo pienimmän pitoisuuden ja pitoisuuden muutoksen, jolle sensori antaa toistettavasti vasteen. [8]

2.2 Ioniliikkuvuusspektrometri

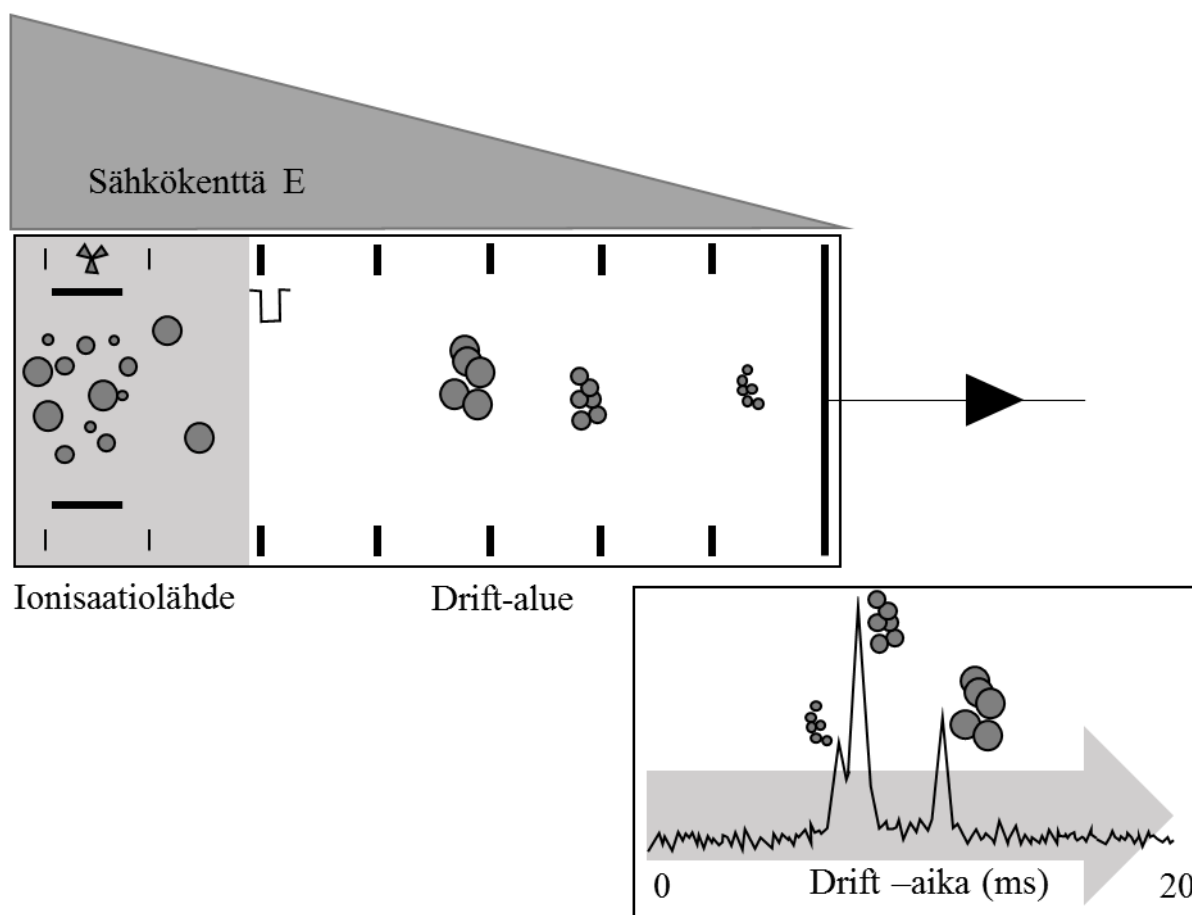
IMS on ilmanpaineessa toimiva menetelmä, jossa kaasumaisten aineiden ominaisuuksia mitataan sähköisen liikkuvuuden avulla. Näiden ominaisuuksien avulla pystytään tunnistamaan eri kaasut toisistaan. [9]



Kuva 1. Ioniliikkuvuusspektrometrien lohkokaavio. Kaasut tuodaan näytteenottojärjestelmästä ionisaattorille, jossa ne ionisoituvat. Erottelu tapahtuu sähkökentän avulla. Lopuksi ionit kulkeutuvat ilmaisimelle.

Ioniliikkuvuusspektrometri koostuu neljästä osasta, kuten kuvasta 1 nähdään: näytteenottojärjestelmästä, ionisaatiolähteestä, ionin drift- tai erottelukanavasta ja ilmaisimesta.

Kuvassa 2 alhaalla ionit on luokiteltu drift-ajan mukaan. Ioniparvelle kehittyy nopeus sähkökentässä, joka luodaan kahden eri potentiaalivälille. Kun tämä drift-nopeus v_d normalisoidaan sähkökentän voimakkuuden mukaan v_d/E , saadaan liikkuvuuskerroin K . [9]



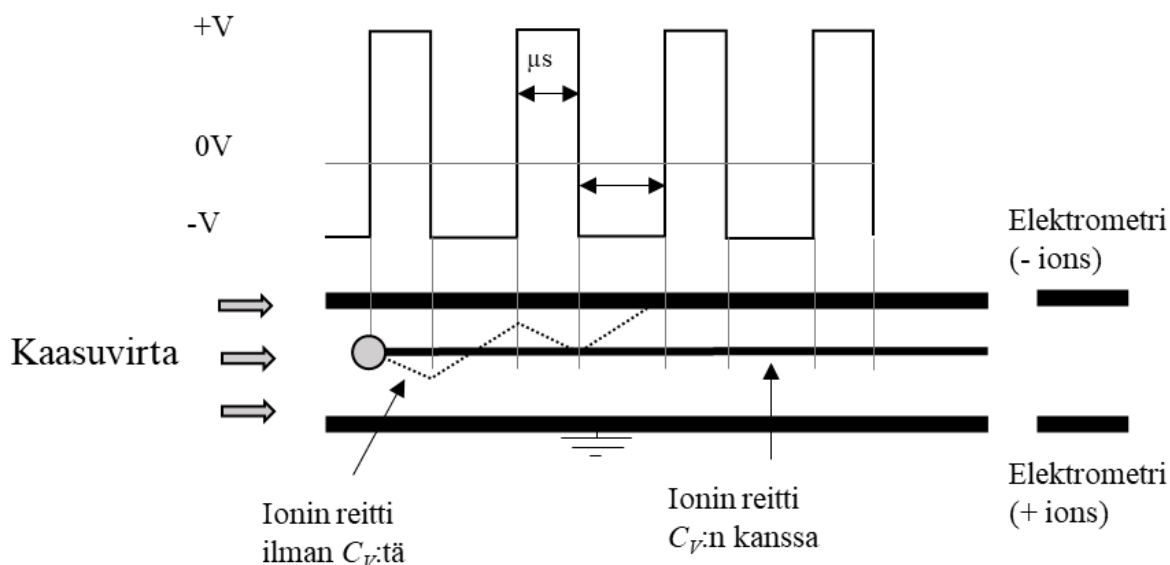
Kuva 2. Kaavio liikkuvuusspektrometrissä. Ionit luodaan ionilähteessä ja ne erotellaan drift-putkessa niiden liikkuvuuksien perusteella. Ionit virtaavat kohti detektoria missä niiden virta mitataan. Liikkuvuusajat tallennetaan ja data esitetään liikkuvuusspektrinä. Eri liikkuvuuden omaavat ionit saapuvat eri aikaan detektorille ja saavat aikaan virran detektorilla, mikä nähdään alemmasta kuvasta. [9]

Drift-nopeuden mittausta tapahtuu drift-putken sisällä missä johtavat renkaat tuottavat sähkökentän. IMS-laitteessa ionit tuodaan drift-alueelle käyttämällä ionisuljinta, joka toteutetaan yleensä sähkökentän avulla. Ionien virta mitataan ilmaisimella. [9]

2.3 Differentiaalinen ioniliikkuvuusspektrometri

Differentiaalinen ioniliikkuvuusspektrometri lyhennetään useasti differentiaaliseksi liikkuvuusspektrometriksi (DMS). [10] Sen erottelu perustuu ionien liikkuvuuksien eroihin voimakkaissa ja heikoissa sähkökentissä. [11]

DMS koostuu ionisaatiolähteestä, elektrodeista ja kollektorielektrodiparista. Näytekaasu altistetaan ionisaatiolähteelle, jossa syntyy sekä positiivisesti, että negatiivisesti varautuneita ioneja. Ionisuodatin koostuu kahdesta yhdensuuntaisesta elektrodista, joiden välille synnytetään jännite. Ionit tuodaan niiden väliin kaasuvirtauksen joukossa. Sitten ionit kulkeutuvat suodatinelementin läpi ja kohtaavat kollektorielektrodit. Ionin virta mitataan näillä elektrodeilla erikseen positiivisille ja negatiivisille ioneille. Kompensaatiojännitettä C_v ja erottelujännitettä S_v pyyhkäistään ja data esitetään ionivirran ja jännitteiden suhteena. DMS:n malli nähdään kuvassa 3. [11]



Kuva 3. DMS-laitteen toimintaperiaate. Kaasuvirta kuljettaa ionit elektrodien väliin, jossa niiden liikerata muuttuu sähkökentän tahtiin. Kompensaatiokentän avulla ionit saadaan kuljetettua elektrometreille, jossa ne tunnistetaan. Ionin lentoradan muoto nähdään kahden levyn välissä. [11]

2.4 Ioniliikkuvuuspektrometrian teoria

Kaasut ja nesteet kokevat aina spontaania diffuusiota johtuen Brownin-liikkeestä. Ilman muita voimia, diffuusiota tapahtuu kaikkiin suuntiin. Kun ulkoinen voima tuodaan kohteeseen, alkaa se liikkua tiettyyn suuntaan nopeudella, joka riippuu kohteen liikkuvuudesta. Kaikilla kohteilla on erilainen liikkuvuus, joiden perusteella ne voidaan erottaa toisistaan. Ioniliikkuvuuspektrometriassa käytetään tätä tietoa erottamaan eri ioneja toisistaan. [10]

IMS on ilmanpainetekniikka, jossa ionit törmäilevät neutraalien kaasumolekyylien kanssa sähkökentän E luoman kiihtyvyyden johdosta. Kiihtyvyys ei jatku loputtomiin vaan satunnaisten ja jatkuvien törmäysten vuoksi ionit saavuttavat ryhmänopeuden v . Havaitun ryhmänopeuden ja sähkökentän välistä suhdetta kutsutaan liikkuvuudeksi K :

$$K = \frac{v}{E}. \quad (1)$$

Ionin liikkuvuus riippuu myös ionin törmäyspoikkipinta-alasta Ω Mason-Schamp-kaavan mukaan:

$$K = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi}{\mu k_b T} \right)^{1/2} \frac{ze}{N\Omega}, \quad (2)$$

missä μ on diffuusio- ja kaasumolekyylien normalisoitu massa: $\mu = mM/(m + M)$ ja N on molekyylien määrä tilavuudessa. [10]

Ioneilla ei lähes ollenkaan inertiaa ja pysähtyvät välittömästi, jos kenttä kytetään pois päältä, koska ionit törmäävät muihin molekyyliin. Hidastuvuus törmäyksen jälkeen ei ole täydellistä ja se riippuu m/M -suhteesta. Siten nopeus v riippuu myös M :stä:

$$v = \xi q E t_F / \mu, \quad (3)$$

missä t_F on keskimääräinen vapaa aika törmäysten välillä ja ξ on dimensioton absorptiokerroin. Kaava 8 on lähtöaste liikkuvuuden ja sähkökentän välisen yhteyden ymmärtämiseksi. [10]

Tietyn ionin kiihtyvyys on verrannollinen sähkökentälle E kaavan 1 mukaan ja myös molekyylien määrälle N . Normalisoimalla liikkuvuudet arvon K_0 avulla mahdollistuu datan vertailu eri olosuhteissa. K_0 on standardilämpötilan ja -paineen arvo ($T_0 = 273.16$ K ja $P_0 = 101325$ Pa tai $2,687 \cdot 10^{25}$ m⁻³). Olettamalla kaasut ideaaliseksi, liikkuvuus missä tahansa olosuhteissa voidaan normalisoida kaavalla:

$$K_0 = K \frac{P T_0}{P_0 T} = K \frac{N}{N_0} \quad (4)$$

E/N on tärkeä IMS:n parametri, koska kaikki ilmiöt DMS:ssä lukuun ottamatta ioniklustereita riippuvat suhteesta E/N . [10]

Koska IMS on ilmanpainejärjestelmä, riippuu molekyylitörmäyksistä ja siten relaksaatioajasta t_{rx} milloin ioni saavuttaa vakionopeuden suhteessa sähkökentän E jaksonaikaan. Relaksaatioajan jälkeen ionin kiihtyvyys on pienenentynyt nolnaan. Siten keskiarvoa kiihtyvyydestä t_{rx} aikana voidaan arvioida kaavalla:

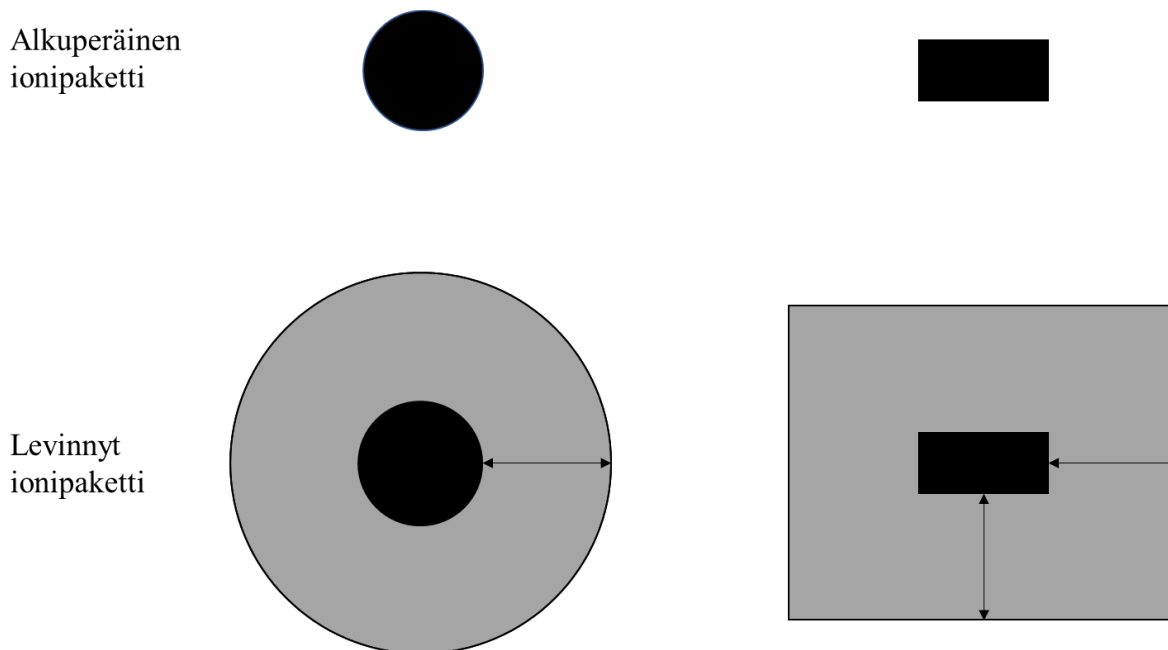
$$\bar{\theta} = \frac{zeE}{2m} \rightarrow t_{rx} = v/\bar{\theta} = 2mK/(ze), \quad (5)$$

mikä riippuu massasta ja liikkuvuudesta, mutta ei sähkökentästä. [10]

Törmäyspoikkipinta-ala on verrannollinen K_0 :lle, ja sen arvo isoille ioneille skaalautuu suhteessa $V^{2/3}$, (missä V on ionin tilavuus). Tämä tarkoittaa, että relaksaatioaika kasvaa hitaammin isoille ioneille. Relaksaatioajan kasvu erittäin suurille makroioneille ja nanopartikkeleille rajoittaa massa-alueen DMS-laitteille, koska suurten ionien lentorata ei ehdi muuttumaan sähkökentän tahtiin. [10]

Diffuusio ja resoluutio

Ionit leviävät Brownin-liikkeen takia riippumatta sähkökentän vaikutuksesta. Drift-nopeus syntyy sähkökentän aiheuttamasta kiihtyvyydestä, eikä diffuusiosta, jolla ei ole yksittäistä suuntaa ja joka keskiarvostuu nolnaan. Tästä johtuen IMS:n sähkökentässä olevat ionipaketit leviävät tasaisesti driftin aikana kuten kuvasta 4 nähdään. Pallomaiset paketit laajenevat tasaisesti ja pysyvät pallomaisina. Aluksi ei-pallomaiset paketit eivät enää säilytä muotoa, vaan muuttuvat yhä pallomaisimmaksi.



Kuva 4. Ionipakettien leviäminen johtuen Brownin-liikkeestä. Ylhäällä alkuperäiset ionipaketit ja alhaalla diffuusion levittämät ionipaketit. [10]

Ilman sähkökenttää pistemäisen ionipaketin leviämistä säätelee kaava:

$$N(x, t) = S(4\pi Dt)^{-3/2} \exp \left[-\frac{r^2}{4Dt} \right], \quad (6)$$

missä S on ionien määrä ja $N(x, t)$ on niiden tiheys säteellä x ja ajanhetkellä t . Diffuusio ei riipu ionien tiheydestä. [10]

Diffuusio määrittää IMS:n resoluution. Analyysi ei onnistu, jos kaksi eri ionityyppiä on levinnyt toistensa päälle. Erottelutehoa kuvataan parametrilla R , joka kertoo pienimmän erotteluparametrin u eron, jolla kaksi tyyppiä voidaan erottaa toisistaan. Kaavan 6 mukaan se ei voi saada nolla-arvoa, joten ionityypit ovat aina hieman päällekkäin. Ne voidaan kuitenkin erottaa toisistaan silloin kun ionin intensiteetti ylimentävällä osuudella on alle instrumentin nollatason. Rajaksi on määritetty puoliarvonleveys:

$$R = u/w_{1/2} \quad (7)$$

Erotteluteho perinteisessä IMS:ssä riippuu ainoastaan drift-jännitteestä, kaasun lämpötilasta ja ionin varaustilasta, mutta ei muista ionin ominaisuuksista, kuten liikkuvuudesta tai massasta. DMS:ssä erottelukyky riippuu myös ionin liikkuvuudesta ja siten rajoittuu myös diffuusiosta johtuen. [10]

Väliaineen valinnalla pystyy vaikuttamaan DMS:n erottelukykyyyn. Ioneilla on pienempi liikkuvuus raskaammissa kaasuissa, mutta suhteelliset arvot eivät juurikaan muutu ja siten spektri ei muutu. Kuitenkin kevyille ioneille, jotka ovat kevyempiä kuin Rayleigh-raja, ($m \ll M$) liikkuvuus muuttuu. [10]

Kaasun lämpötilalla on myös vaikutus DMS:n suorituskykyyn. Brownin-liikkeen nopeus skaalautuu lämpötilan suhteen $T^{1/2}$, joten erottelukykä voidaan parantaa pienentämällä

lämpötilaa. Esimerkiksi lämpötilan laskeminen huoneenlämmöstä (298 K) alas (78 K), pystytään R lähes tuplaamaan kaavan mukaan:

$$R = \frac{1}{4} E \sqrt{zeKt/(k_B T \ln 2)} = \frac{1}{4} \sqrt{zeU/(k_B T \ln 2)} \quad (8)$$

Pienimmän mahdollisen lämpötilan, jossa DMS voi mitata tiettyä kaasua, on ylitettävä merkittävästi kaasun kiehumispiste. [10]

Sähkökenttä

DMS:n levyjen välille kytketään asymmetrinen sähköaaltoaalto. Tämä aalto koostuu korkealla jännitteellä muodostettavasta jaksonajasta t ja negatiivisesta matalalla jännitteellä muodostettavasta jaksonajasta t_1 siten että niiden keskiarvo ajan suhteen on nolla:

$$(E)_h t + (E)_1 t_1 = 0, \quad (9)$$

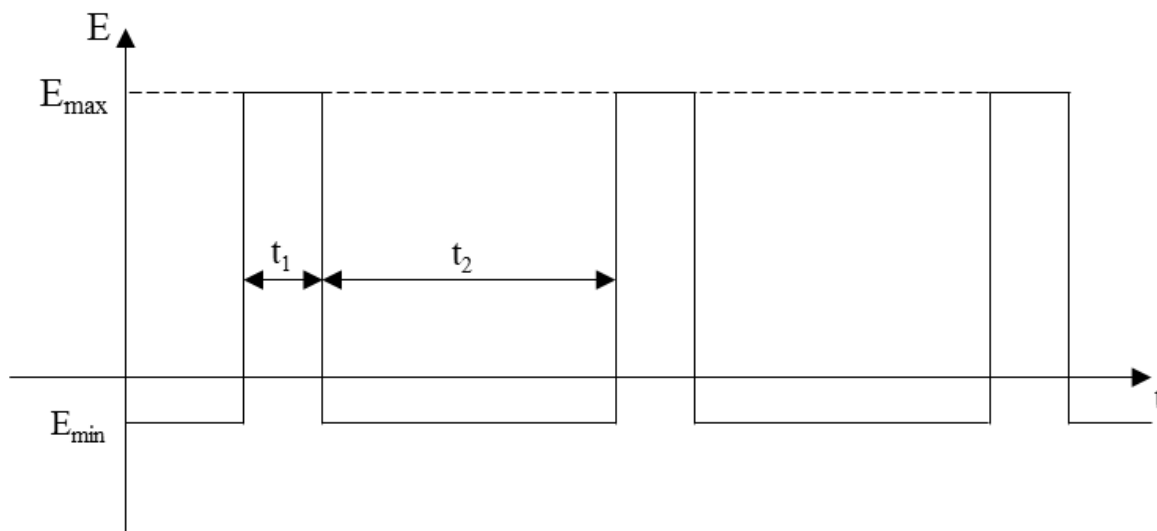
missä $(E)_h$ on korkean jännitteen sähkökenttä ja $(E)_1$ matalan jännitteen sähkökenttä. Korkean sähkökentän vaikutuksen aikana ionin sijainti muuttuu matkan d_h verran:

$$d_h = K_h (E_h) t \quad (10)$$

Matalan sähkökentän vaikutuksen aikana ioni liikkuu matkan d_1 verran:

$$d_1 = K_1 (E_1) t_1 \quad (11)$$

Kun K_h :n voimakkuus eroaa K_1 :n voimakkuudesta, ioni liikkuu. Jos K_h :n voimakkuus on suurempi kuin K_1 :n ioni liikkuu kohti toista levyä. Jos muuta jännitettä ei syötetä, ioni törmää toiseen levyyn ja se menetetään. Tämä voidaan estää luomalla laitteeseen kompensatiojännite C_V , sellaisella voimakkuudella ja suunnalla, että ionit jatkavat matkaansa suoraan levyjen välissä ilmaisimelle. [11]



Kuva 4. Sähkökenttäfunktion muoto. Funktio on asymmetrinen eli sillä on eri mittaiset korkean (t_1) ja matalan (t_2) jaksonajan komponentit. X-akselilla on aika ja y-akselilla sähkökentän voimakkuus. (12)

Sähkökentän komponenteilla on eri voimakkuudet, jolloin ionit alkavat oskilloimaan hitaasti poikittaiseen suuntaan kaasuvirtaan nähden. Ionien nopeus jakson puolikkaan aikana riippuu amplitudeista E_{max} ja E_{min} ja liikkuvuusfunktiosta $\alpha(E)$. Eri ionit liikkuvat sähkökentässä erimittaisen matkan, jos niiden $\alpha(E)$ -funktiot eroavat toisistaan. Se mahdollistaa ionien erottelun asymmetrisen sähkökentän avulla. [12]

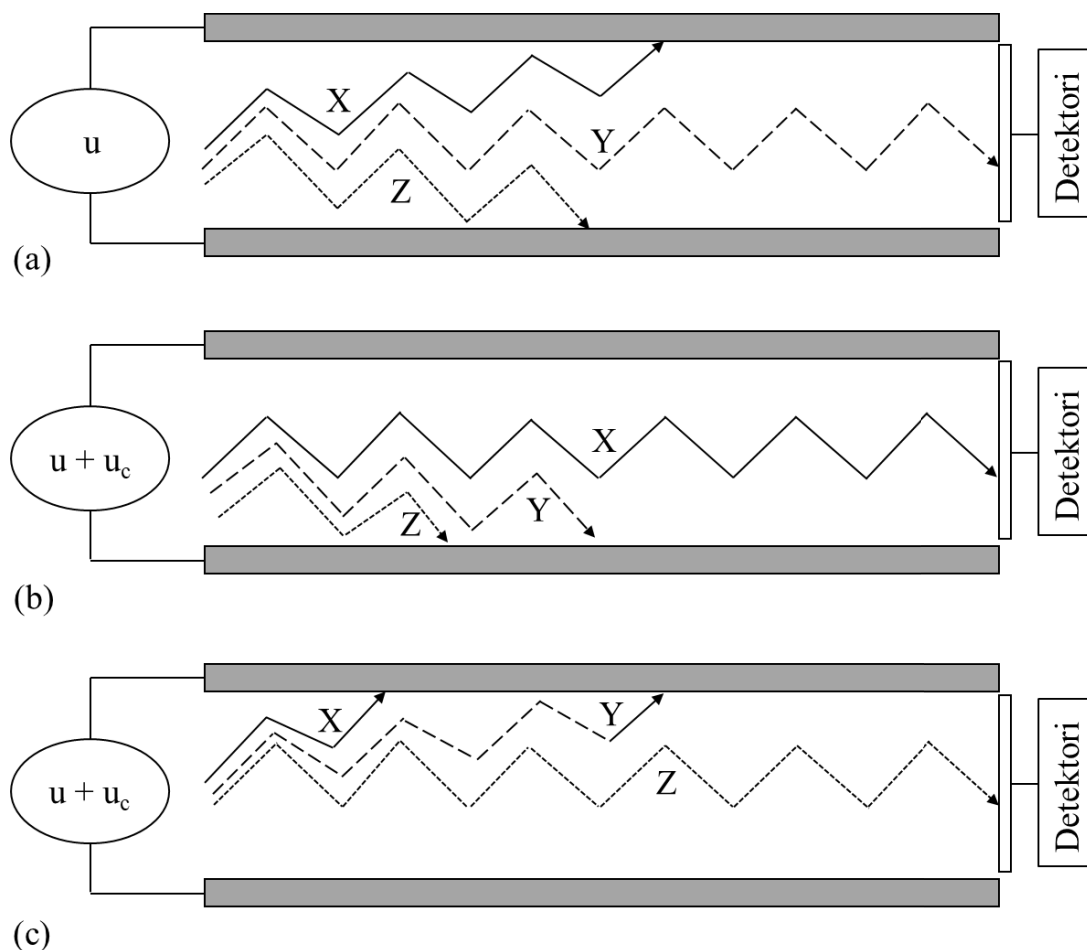
Ideaali DMS aaltomuoto sisältää kaksi suorakulmaista segmenttiä:

$$F = 1, \text{ kun } t = \left[0; \frac{t_c}{f+1}\right] \text{ ja } F = -\frac{1}{f}, \text{ kun } t = \left[\frac{t_c}{f+1}; t_c\right], \quad (12)$$

missä f on $F_+(t)$:n ja $F_-(t)$:n suhde määritelty siten, että $f > 1$. [10]

Ideaali kanttiaallon tuottaminen ei ole käytännössä mahdollista, mutta lähimain kanttiaallon muotoinen aalto täyttää DMS:n vaatimukset. [13]

Aaltomuotojen ei tarvitse olla suorakulmaisia. Muita mahdollisia aaltomuotoja voivat olla esimerkiksi sinimuotoinen, puolisuunnikkaan muotoinen tai kolmion muotoinen aalto. [10]



Kuva 5. Ionien kulku elektrodien välissä nähdään katkoviivoilla merkittynä. Kuvassa nähdään ionit X, Y ja Z ovat (a) ilman kompensatiokenttää, (b) kentällä, joka balansoi ionin X ja (c) kentällä, joka balansoi ionin Z. [10]

Kuva 5 havainnollistaa kompensatiokentän vaikutusta. Eri kompensatiokentän arvoilla eri liikkuvuuden omaavat ionit kulkeutuvat detektorille. Muut ionit kulkeutuvat kohti elektrodeja ja tuhoutuvat. Skannaus eri E_c :n arvojen yli tuottaa spektrin ioneista, jotka on havaittu. [10] Jos E_c on asetettu oikein, pitäisi kiinnostuksen kohteena olevan ionin kulkeutua DMS-laitteen läpi ja tulla havaituksi ilman, että muita ioneja havaitaan. [11]

Sähkökentän suuruus tulee rajoittaa sellaiselle alueelle, ettei läpilyöntiä tapahdu. Läpilyöntijännite saadaan Paschen-käyrästä ja se riippuu väliaineesta. [10]

Kohina

Elektroniikka sisältää aina ei-haluttua kohinaa. Tämä johtuu lämpökohinasta ja sähkömagneettisista häiriöistä. Lämpökohina on satunnaista ja muut kohinat ilmenevät tietyillä taajuuksilla, esimerkiksi sähköverkon taajuudella. Kohinan vaikutus loppuu tietyn taajuusrajan yläpuolella koska se olisi liian nopeaa verrattuna ionin liike-energiaan. Harmoninen värähtely ("rippeli"), tuottaa myös häiriötä mittauksiin. [10]

Kohina ja rippeli aiheuttavat ionihäviöitä ja herkkyuden pienenemistä. Rippelin vaikutukset ovat suuremmat kuin kohinan. [10]

2.5 Korkean jännitteen epäsymmetrisen aaltomuodon generaattori

Elektroniikan rakentaminen, joka kykenee tuottamaan signaalia, ja joka oskilloi useiden kilovolttien jännitteellä megahertsien taajuudella, ei ole triviaali tehtävä. Jännite tulee luoda elektrodien väliin. [13]

Tässä kappaleessa käsitellään eri vaihtoehtoja aaltomuotogeneraattoriksi. Ideaalinen kanttiaalto antaa parhaan aaltomuodon DMS:lle, mutta sellainen on haastava tehdä halutulla pulssisuhteella. Suuren, positiivisen jännitteen tulee täyttää seuraavat kriteerit:

Nollataso

$$1/T \int_0^T S f(t) dt \equiv S \langle f(t) \rangle = 0, \quad (13)$$

epäsymmetrisyys

$$\langle f^3 \rangle = \int_0^T f^3(t) dt \neq 0, \quad (14)$$

korkea taajuus

$$F \gg \frac{\langle |f| \rangle SK}{2d}, \quad (15)$$

ja kentän vahvuus:

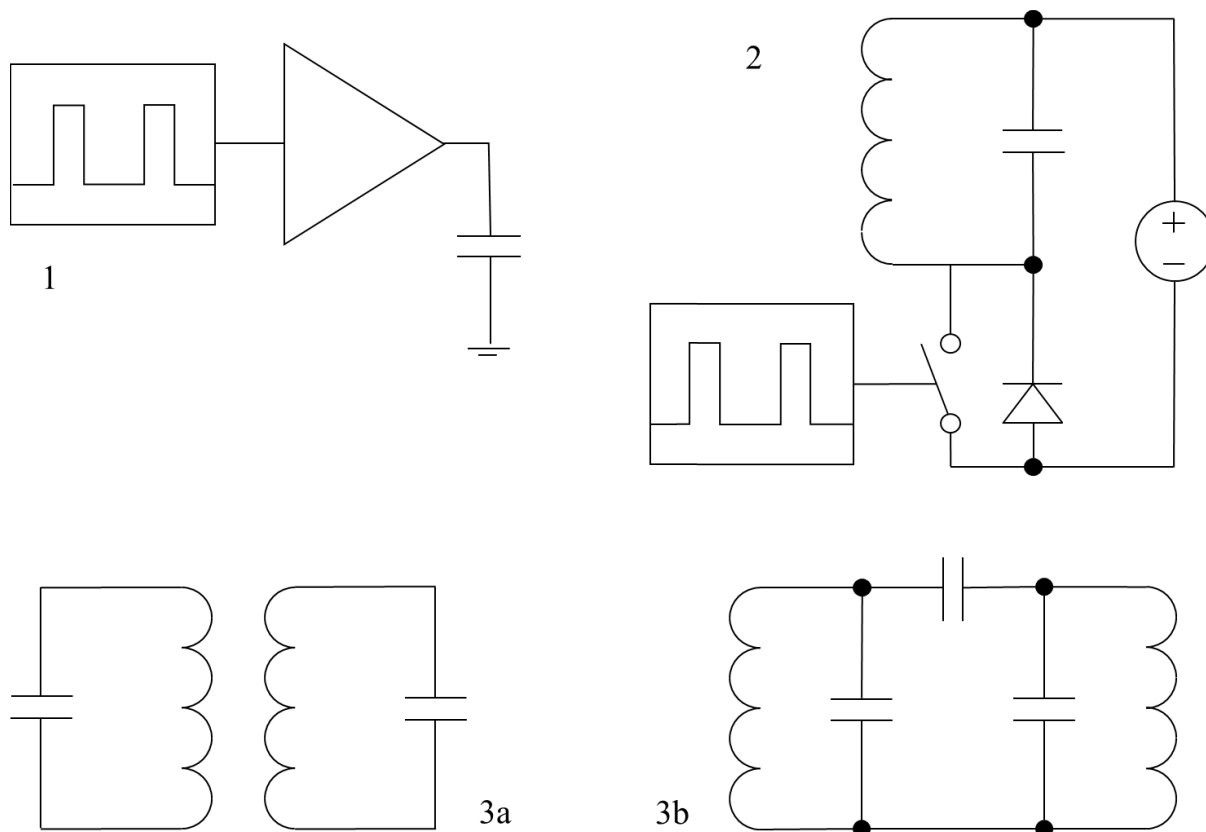
$$\frac{E_{BD}}{2} < S < E_{BD}, \quad (16)$$

missä $f(t)$ on jaksollinen normalisoitu funktio, joka kertoo erotteluaaltomuodon, S on erottelukentän amplitudi, E_{BD} on läpilyöntijännite, T ja F ovat kentän taajuus ja jaksonaika, d on elektrodien väli, K on ionin liikkuvuus ja kolmiosulkeet tarkoittavat yhtä jaksonaikaa. Vaadittavaa kenttää voidaan arvioida sijoittamalla kaavaan elektrodien välimatkan d tilalle jännitteen ja kentän amplitudin suhde U/S :

$$UF \gg S^2 K \frac{\langle |f| \rangle}{2}. \quad (17)$$

Tämän ehdon tulee täytyä, jotta ionien värähtely olisi pienempää kuin elektrodien väli. [14]

Kirjallisuuden mukaan on todettu kolmen seuraavan ratkaisun olevan käytännöllisiä tuottamaan tarvittava signaali: pulssivahvistin, Flyback-muunnin ja kahden harmonisen taajuuden lähde. Kahden harmonisen signaalin lähde voidaan jakaa induktiiviseen ja kapasitiiviseen malliin. Pulssivahvistin ja Flyback-muunnin ovat esitelty kuvassa 7. [14]



Kuva 6. Signaaligeneraattorien toteutukset; 1, pulssivahvistin; 2, Flyback-muunnin; 3a ja 3b, Kahden harmonisen taajuuden generaattori. [14]

Pulssivahvistin vahvistaa signaalin tehoa tarvittavalle voimakkuudelle. Sen lähtö toistaa tiettyyn rajaan asti tulon signaalia, joten mahdollisesti se tarjoaisi parhaan erottelukyvyn DMS:lle. Kuitenkin, jos sen lähtö eroaa ideaalisesta kantiaallosta, erottelukyky pienenee. DMS on kapasitiivinen kuorma signaaligeneraattorille, joten se tuottaa merkittävän tehonkulutuksen. Tehovahvistimella on myös haittapuolena huono häiriönsieto. Läpilyönti DMS:n elektrodeilla saattaisi tuhota vahvistimen ilman suojapiiriä. [14]

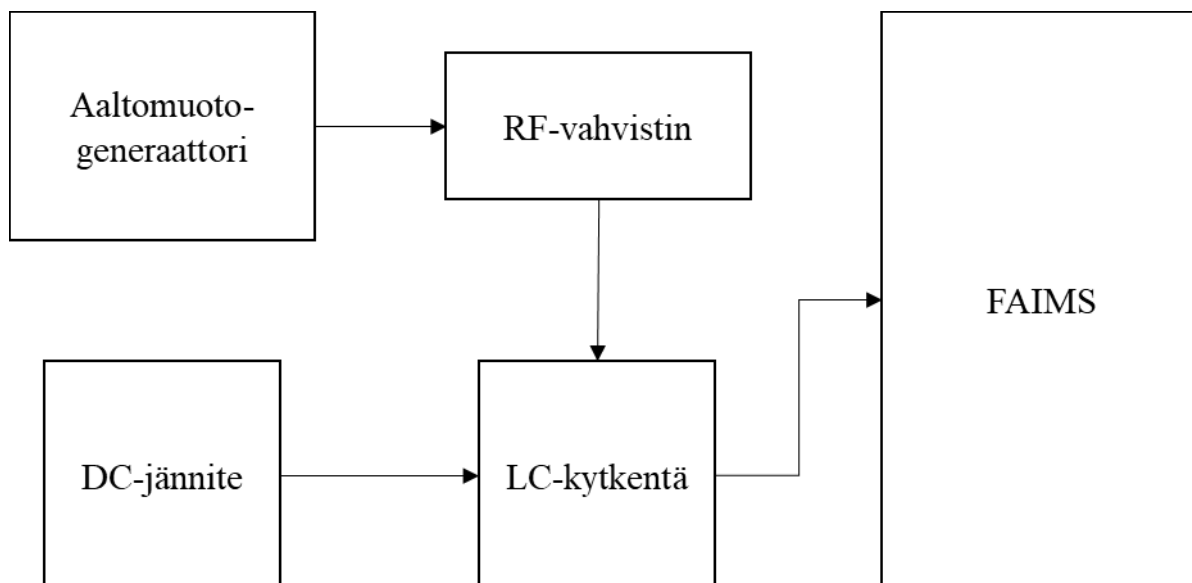
Flyback-muunnin koostuu LC-värähtelypiiristä ja kytkimestä. Kun kytkin on kiinni, virta kulkee kelan läpi ja varaa sen. Kun jännite kelan yli käännetään, siihen varautunut jännite purkautuu ja kytkennässä oleva kondensaattori varautuu. Piiri värähtelee kuten tavallinen LC-piiri, mutta ainoastaan positiiviselle puoliajalle. Heti, kun kondensaattorin jännite muuttuu positiiviseksi, diodi aukeaa ja piirin energia menee maahan. Flyback-muuntimen lähtösignaali on sinimuotoinen pulssi. Taajuus on sama kuin kytkimen taajuus. [14]

Kahden harmonisen taajuuden tai Bi-sinimuotoisen aallon generaattori on useimmin käytetty muoto DMS-laitteessa. Se on resonanssiipiiri, jolla on kaksi resonanssitaajuutta suhteessa 2/1. Sen lähtö voidaan ilmaista kahden harmonisen signaalin summana:

$$U(t) = S[a\cos(\omega t) + b\cos(2\omega t + \varphi)], \quad (18)$$

missä a ja b ovat amplitudeja ja $a + b = 1$, φ on vaihesiirto ja ω on matalampi taajuus. Kyseinen aaltomuoto voidaan toteuttaa kahdella LC-värähtelypiirillä [14]

Seuraava rakenne käyttää hyödyksi aaltomuotogeneraattoria, RF-vahvistinta ja räätälöityä kytkentäverkkoa. Rakennekaavio tästä lähteestä on esitelty kuvassa 8. [13]



Kuva 7. Bi-sinimuotoisen aaltomuotokytkentäverkon rakennekaavio. [13]

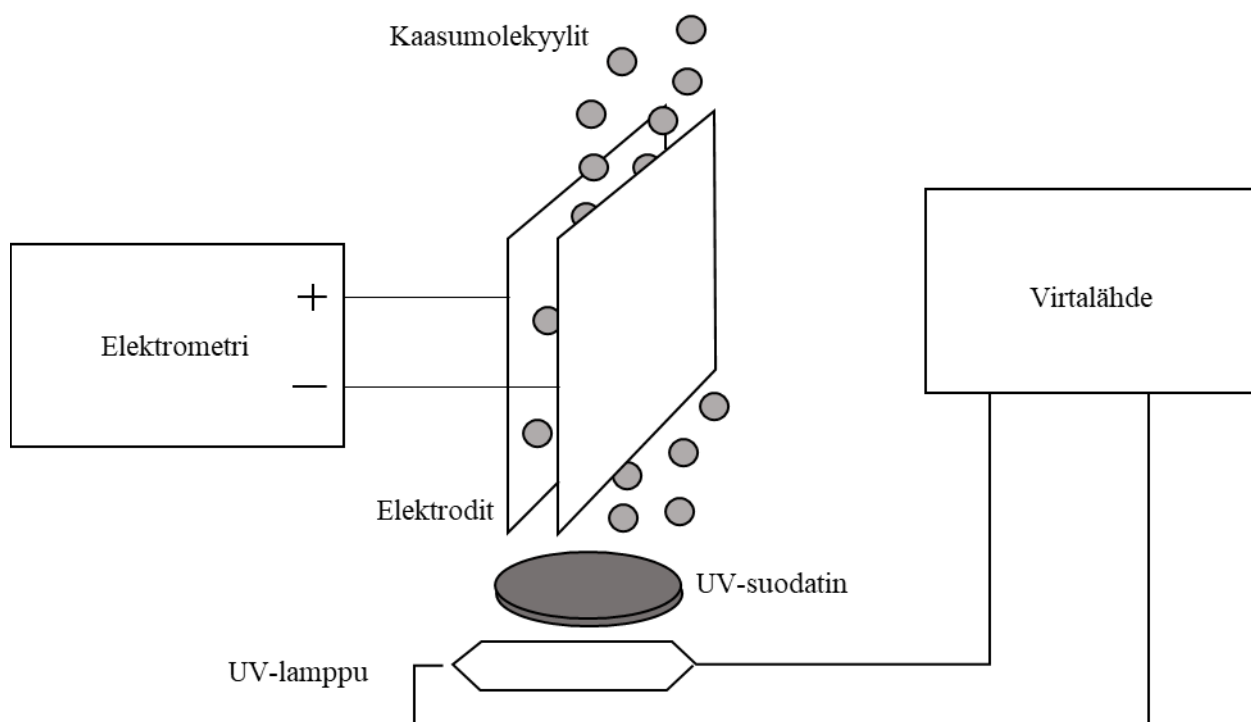
Kytkenä sisältää aaltomuotogeneraattorin, joka kykenee tuottamaan satunnaissignaaleja. Sen lähtö on kytketty RF-vahvistimeen, jonka lähtö on kytketty resonanssikytkentään. Se sisältää kaksi LC-värähtelyelementtiä, rinnakkais- ja sarjakytkennät, jotka kelluvat pienessä DC-jännitteessä. Tämä DC-jännite toimii C_V :nä kytkennässä. Kytkennän lähtö on kytketty suoraan FAIMS-elektrodiin. LC-kytkennät tuottavat kytkennälle kaksi resonanssitaajuutta silloin, kun niiden sarjaan ja rinnakkaiskytkennät vastaavat toisiaan suhteessa 2:1. Virta, joka kulkee DMS-laitteen läpi, määritetään vahvistimen lähtöimpedanssin ja L:n ja C:n suhteiden avulla. Kytkentä sisältää myös kapasitiivisen jännitejaon jännitteen seuraamista varten. [13]

3 VALOIONISAATIOILMAISIN

Ioniliikkuvuusspektrometrille vaihtoehtoisena mittausmenetelmänä voidaan tutkia valoionisaatioilmaisinta (PID). Ne ionisoivat molekyylejä ultraviolettivalon avulla positiivisesti varautuneiksi ioneiksi. Molekyylit absorboivat valon energian ja menettävät väliaikaisesti elektroneja ja muodostavat siten positiivisia ioneja. Molekyylit tuottavat sähkövirran, joka mitataan elektrometrillä: $R + h\nu = R^+ + e^-$. [8]

UV-lampun aallonpituus riippuu sen kaasun tyypistä. Yksi vaihtoehto on kryptonlamppu, joka tuottaa valoa energiatiloilla 10,0 eV ja 10,6 eV. Kun kaasumolekyylit ohittavat UV-lampun, ne ionisoituvat, kuten kuvasta 8 nähdään. Lähelle toisiaan sijoitetut elektrodit keräävät vapaaksi jääneet elektronit. Ne tuottavat signaalin, joka kertoo pienistä muutoksista sähkökentässä. Virran voimakkuus on suoraan verrannollinen kaasun koostumukseen. [8]

Kaasut, joiden ionisaatiopotentiaali (IP) on pienempi, kuin lampun tuottama energiatila, ionisoituvat sen vaikutuksesta. Esimerkiksi aromaattiset yhdisteet ja amiinit pystytään ionisoimaan 9,5 eV lampuilla, mutta monet alifaattiset yhdisteet vaativat 10,6 eV lampun. Yhdisteet, kuten asetyleeni, formaldehydi ja metanoli ovat vaikeampia ionisoida ja vaativat 1,7 eV lampun. Jos kaasun IP on suurempi kuin lampun energiatila, sitä ei pystytä havaitsemaan. PID-sensorin lähtö on tyypillisesti lineaarinen alle 200 ppm pitoisuudessa ja saturoituu yli 2000 ppm pitoisuudessa [8]



Kuva 8. PID konsepti. Kaasut ionisoidaan UV-lampun avulla ja ne kulkeutuvat elektrodien väliin, jossa ne tuottavat sähkövirran. Sähkövirta mitataan elektrometrillä ja sen pienistä muutoksista voidaan tunnistaa eri kaasuja. [8]

4 MIKROBIN JA KEMIKAALIEN MITTAUKSET

Tässä kappaleessa esitellään kirjallisuutta liittyen aikaisempaan MVOC-yhdisteiden ja homeiden tutkimukseen ja niiden mittaamiseen IMS-tekniikoilla. Seuraavaksi käsitellään kosteusvauriomikrobeja ja tässä työssä käytettäväksi valittua homeetta, *Stachybotrys chartarumia*. Sitten selvitetään, mitä toksiineja valittu mikrobi tuottaa ja suunnittelee mittaukset sen pohjalta. Lopuksi käsitellään homeen kasvatusta.

4.1 Aikaisempi mikrobiperäisten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden tutkimus

Kirjallisuudesta käy ilmi, että MVOC-päästöjä on pyritty havaitsemaan esimerkiksi kaasukromatografian avulla. Sillä on pystytty tunnistamaan MVOC:ja, mutta mittaustapa vaatii näytteen analysoinnin laboratoriossa, joten näytteenottoa ei ole mahdollista tehdä nopeasti kohteessa. [2]

Eräissä tutkimuksissa huomattiin, että monet MVOC:it ovat peräisin aktiivisesta homekasvustosta ja ne riippuvat homeen tyypistä ja kasvumateriaalista. Tutkimuksessa syntyi 32 eri kombinaatiota eri homeille ja materiaaleille, mutta vain muutama kombinaatio onnistuttiin todentamaan rakennustutkimuksissa. [4] Haasteen homeiden tunnistamiseen ja mittaamiseen tuo se, että ne tuottavat eri MVOC:eja niiden eri kasvuvaiheissa. [4, 15-17] Myös kasvualusta, lämpötila, happamuus, ja lämpötila vaikuttavat siihen, mitä aineenvaihduntatuotteita ne tuottavat. Jotkin homelajit tuottavat yhdisteitä niiden kasvun alkuvaiheissa ja toiset myöhemmissä vaiheissa. [18]

Aikaisemmassa tutkimuksessa on havaittu eri materiaalien päästävän vesiliukoisia MVOC-yhdisteitä niiden kasvuessa. Päästöt saattavat olla peräisin absorboituneista MVOC:sta, jotka vapautuvat ilmaan. Nämä löydökset voivat toisaalta indikoida siitä, että rakennusmateriaalit, kuten kipsilevy, voivat emittoida havaittavissa olevia määriä MVOC-yhdisteitä ennen asennusta myös ilman näkyvää homekasvustoa. [4]

4.1.1 Kosteusvauriokohteissa esiintyvät mikrobit

Luonnossa esiintyy kaikkialla homeita ja muita sieniä. Kosteuden vaikuttaessa rakenteissa alkavat ensiksi kasvaa ulkoa sisään kulkeutuneet ja sisätiloissa luontaisesti esiintyvät mikrobit. Pitkään jatkuneissa kosteusvaurioissa valtalajeiksi jäävät lopulta mikrobit, jotka pystyvät hajottamaan paperin selluloosaa ja puun ligniiniä. Tällaisia kosteusvauriomikrobeja ovat muun *S. chartarum*, *Trichoderma* ja *Aureobasidium*. [19]

Valviran asumisterveysasetuksen soveltamisohjeesta selviää, mitkä mikrobit on luokiteltu Suomessa kosteusvaurioindikaattorimikrobeiksi. Ne on esitelty taulukossa 1. [20]

Taulukko 1. Kosteusvaurioindikaattorimikrobit Suomessa.

Kosteusvaurioindikaattorimikrobi / -mikrobiryhmä	Ryhmään kuuluvia sukuja / lajeja	Aiemmin käytetty nimitys
aktinomykeetit	mm. <i>Streptomyces</i> , <i>Nocardia</i> , <i>Pseudonocardia</i> , <i>Nocardiopsis</i>	aktinomykeetit
<i>Acremonium</i> -sukuryhmä	mm. <i>Sarocladium</i> , <i>Gliocladium</i> ,	<i>Acremonium</i>

	<i>Acremonium</i> ; aiemmat <i>Acremonium</i> -lajit	
<i>Aspergillus fumigatus</i> -lajiryhmä	<i>A. fumigatus</i> ja lähilajit	<i>Aspergillus fumigatus</i>
<i>Aspergillus ochraceus</i> -lajiryhmä	mm. <i>A. ochraceus</i> , <i>A. westerdijkiae</i> ja lähilajit	<i>Aspergillus ochraceus</i>
<i>Aspergillus restricti</i> -lajiryhmä	<i>Aspergillus sektio restricti</i> mm. <i>A. penicillioides</i> , <i>A. restrictus</i> ja lähilajit	<i>Aspergillus penicillioides</i> / <i>Aspergillus restrictus</i>
<i>Aspergillus versicolores</i> -lajiryhmä	mm. <i>A. jensenii</i> , <i>A. puulaauensis</i> , <i>A. sydowii</i> , <i>A. versicolor</i> ja lähilajit	<i>Aspergillus sydowii</i> , <i>Aspergillus versicolor</i>
<i>Aspergillus terreus</i> -lajiryhmä	<i>A. terreus</i> ja lähilajit	<i>Aspergillus terreus</i>
<i>Aspergillus usti</i> -lajiryhmä	<i>A. sektio usti</i> mm. <i>A. ustus</i> , <i>A. puniceus</i>	<i>Aspergillus ustus</i>
<i>Aspergillus</i> , <i>Eurotium</i> -lajiryhmä	<i>Aspergillus sektio</i> <i>Aspergillus</i> , aiempi <i>Eurotium</i> -suku	<i>Eurotium</i>
<i>Engyodontium</i> -sukuryhmä	<i>Engyodontium</i> ja <i>Parengyodontium</i>	<i>Engyodontium</i>
<i>Chaetomium</i> -sukuryhmä	<i>Chaetomium</i> -tyyppiset homeet; <i>Chaetomiaceae</i> ; mm. <i>Chaetomium</i> , <i>Botryotrichum</i> ja <i>Humicola</i>	<i>Chaetomium</i>
<i>Exophiala</i> -sukuryhmä	<i>Exophiala</i> - tyyppiset homeet; mm. <i>Exophiala</i> , <i>Phaeococcomyces</i> , <i>Rhinocladiella</i> , <i>Ramichloridium</i>	<i>Exophiala</i>
<i>Fusarium</i> -sukuryhmä	<i>Fusarium</i> ja <i>Neocosmospora</i>	<i>Fusarium</i>
<i>Geomyces</i> -sukuryhmä	<i>Pseudogymnoascus</i> ja <i>Geomyces</i>	<i>Geomyces</i>
<i>Oidiodendron</i>	<i>Oidiodendron</i>	<i>Oidiodendron</i>
<i>Paecilomyces</i> , <i>Purpureocillium</i>	<i>Paecilomyces</i> ja suvusta erotettu <i>Purpureocillium</i>	<i>Paecilomyces</i>
<i>Phialophora</i> -sukuryhmä	mm. <i>Phialophora</i> , <i>Cadophora</i> ja <i>Coniochaeta</i>	<i>Phialophora sensu lato</i>

<i>Scopulariopsis</i> -sukuryhmä	<i>Scopulariopsis</i> ja <i>Microascus</i>	<i>Scopulariopsis</i>
<i>Sporobolomyces</i>		<i>Sporobolomyces</i>
<i>Coelomyces</i> -sukuryhmä	mm. <i>Didymella</i> ja <i>Phoma</i>	<i>Sphaeropsidales</i>
<i>Stachybotrys</i> , <i>Memmoniella</i>	<i>Stachybotrys</i> ja <i>Memmoniella</i>	<i>Stachybotrys</i>
<i>Trichoderma</i>		<i>Trichoderma</i>
<i>Tritirachium</i>		<i>Tritirachium</i>
<i>Alternaria</i> , <i>Ulocladium</i> -lajiryhmä	<i>Alternaria</i> sektiot <i>Ulocladioides</i> , <i>Ulocladium</i> ja <i>Pseudoulocladium</i> ; aiempi <i>Ulocladium</i> -suku	<i>Ulocladium</i>
<i>Wallemia</i>	<i>Wallemia</i>	<i>Wallemia</i>

4.1.2 *Stachybotrys chartarum*

Stachybotrys chartarum on yksi kosteusvaurioindikaattorimikrobeista. [20] Se on rihmasieni, jota löydetään usein rakennuksista, joissa on riittämätön kosteudenhallinta. [21] Julkaisuissa on laajasti kerrottu homeen olevan iso uhka terveyden näkökulmasta. [4, 5, 22] Useissa tutkimuksissa on todettu, että *Stachybotrys chartarum* kasvaa useasti nopeammin kipsilevyillä, kuin muut kosteusvaurioissa tavattavat homeet, ja on siitä syystä tärkeä tutkimuskohde. *Stachybotrys chartarum*in on todettu kasvavan paremmin kipsilevyn ytimessä, kun paperissa. Näistä syistä se on merkittävä sieni kosteilla kipsilevyillä. [23] Sen itiöiden suositusarvoksi on ehdotettu olevan 0 cfu/m³ rakennuksissa. [22]

4.2 Kaasujen mittaukset

Mitattavat kemikaalit

Jotta aktiivinen homekasvusto voitaisiin tunnistaa rakennuksesta, täytyy löytää MVOC:it, jotka ovat uniikkeja, ennustettavia ja mitattavissa olevia yhdisteitä. Yhdistettä ei tulisi esiintyä missään muussa lähteessä ja sitä tulisi erittyä mitattavia määriä. [4] MVOC:it ovat hyviä indikaattoreita homeille, sillä ne läpäisevät helposti heikkoja esteitä, kuten tapetteja ja voivat siten olla hyödyllisiä homeiden havaitsemiseen suljetuista rakenteista. [5]

Valitut aineenvaihduntatuotteet ovat esitelty taulukossa 1. Aikaisemmissa tutkimuksissa anisoli (metoksibentseeni) olisi yksi hallitsevista MVOC:sta, joita *S. chartarum* tuottaa eikä sitä löydetty osassa kirjallisuutta muiden homeiden aineenvaihduntatuotteena, eikä sitä ei esiinny luonnostaan rakennusmateriaaleissa. [4, 5, 21, 24] Se voisi olla merkkiaine *S. chartarum*ille, mutta muutamassa tutkimuksessa se on liitetty myös *A. versicoloriin*. [5] Myös dimetyylidisulfidia on kirjallisuudessa esitetty indikaattoriaineeksi *S. chartarum*ille, mutta sitä löydetään myös muista homeista, esimerkiksi *A. versicolorista*. [4, 25] Dimetyylidisulfidia kuitenkin pidetään merkkiaineena biologiselle lähteelle. [4] 1-okteeni-3-oli ja 3-oktanoni ovat

yhdisteitä, joita ei tavata tyypillisesti sisätiloissa eikä rakennusmateriaaleissa ja voivat olla merkkiaineita homeille. 2-heksanoni, 2-heptanoni ja 2-pentyyli-furaani voisivat olla hyviä aineita tunnistamaan *S. chartarum*, mutta niitä on havaittu lähtevän myös rakennusmateriaaleista. Styreeni ja etanoli ovat tunnettuja materiaalilähtöisiä MVOC-yhdisteitä. [4] 2-metyyli-1-propanoli on kirjallisuudessa tunnistettu myös merkkiaineiksi homeille. [7] Muut yhdisteet valittiin mukaan kirjallisuuden perusteella.

Kirjallisuuden mukaan näistä aineista osaa on yleisesti käytetty laboratorioissa määrittämään kokonais-MVOC-pitoisuuksia huoneilmassa. [2]

Taulukko 2. Valitut aineenvaihduntatuotteet

No.	MVOC	Lähde
1	Anisoli	Pahvi [17], Kipsilevy [4, 5, 17, 21]
2	2-metyyli-1-propanoli	Pahvi [17], Kipsilevy [3, 4, 17]
3	3-oktanoni	[3, 4, 17, 21]
4	2-butanoli	Pahvi [5, 17, 21]
5	3-metyylianisoli	[3, 5, 21]
6	Dimetyylidisulfidi	Pahvi [4, 17, 21]
7	1-butanoli	Kipsilevy [4, 17]
8	1-okteeni-3-oli	[4, 21]
9	3-oktanoli	[4, 21]
10	1-heksanoli	[3, 26]

Muista homelajeista tunnistettuja, mahdollisia merkkiaineita ovat 5-metyyli-3-heptanoni, longifoleeni, valenseeni, eugenoli, and O-asetyyli eugenoli. 1,3-dimetoksibentseeni voidaan yhdistää *Aspergillus versicoloriin*. [18] Kirjallisuudessa on myös yhdistetty bentsotiasoli ja mentoli *Chaetomium globosumiin*. [4] 2-metyylifuraani ja 3-metyylifuraani ovat aineita, joita on usein käytetty homeindikaattoreina, mutta ne korreloivat myös tupakoinnin kanssa sisätiloissa. [27]

MVOC-yhdisteiden lähteenä voi olla myös muut kuin mikrobiset lähteet. MVOC-pitoisuudet voivat sisätiloissa olla erittäin pieniä ilmanvaihdon vuoksi ja rakennusmateriaalit voivat sitoa itseensä MVOC-päästöjä. Nämä syyt hankaloittavat homeiden tunnistusta MVOC:ien perusteella. [27]

4.3 Mikrobin mittaukset

Kipsilevyt koostuvat kaliumsulfaattidehydraatista ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [6], vahvistavista kuiduista, lisäaineista ja suojaavasta paperista, joka sisältää runsaasti selluloosaa. Se on usein kierrätettyä ja se saattaa sisältää homeita, kuten *Stachybotrys chartarumia*. Tästä syystä homeiden kasvulle on suuri riski kipsilevyn altistuessa vesivahingoille. Kipsilevyn kemiallinen koostumus tekee siitä hyvän kasvualustan homelajeille. [28] Tähän työhön ostettiin rautakaupasta yleisimmin käytettyä kipsilevyä.

Jotta mahdollinen aktiivinen mikrobikasvusto pystytään tunnistamaan DMS-tekniikalla, täytyy tuntea mikrobin tuottamat aineenvaihduntatuotteet. Kirjallisuudessa IMS:n avulla on mitattu tyypillisten MVOC:en spektrejä ja niiden sekoituksia sekä laboratorioissa että kenttäkokeissa todellisissa mittaustilanteissa ja osoitettu, että IMS:iä voidaan käyttää tunnistamaan MVOC:eja sisätiloissa. Tutkimuksessa havaittiin, että tarkkoja massa-varaus-

arvoja ei pystytty määrittämään, koska mittaustilanteessa oli tuntematon määrä kosteutta ilmassa. Sen sijaan tutkimuksessa arvioitiin molekyylien suhteellisia osuuksia ja sen lopputulos oli, että ensimmäisen arvion sisäilman laadusta oli mahdollista tehdä alle viidessä minuutissa. [2]

Tutkimuksen [7] mukaan MVOC-päästöjä syntyy eniten 10 päivän päästä homeiden kasvun aloituksesta.

Homeen kasvatus

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos tarjosi puhtasviljelmän *Strachybotrys chartarumista* työhön. Viljelmä oli eristetty mikrobivaurioituneesta rakennuksesta ja kasvatettu M2-kasvualustalle (agarille).

Tämän jälkeen homekasvustoa asetettiin päästökammioon kipsilevyn pinnalle. [4] Päästökammiossa oli liittimet tulo- ja lähtöilmalle. Riittävästä kosteudensaannista mikrobille huolehdittiin siten, että kipsilevyn pää asetettiin petrimaljaan, jolle oli kaadettu DI-vettä. Lämpötila oli noin 23–25 °C mittausten ajan. Ilma, jota kierrätettiin päästökammion läpi, suodatettiin aktiivihiilisuodattimella.

Tutkimuksessa [7] on huomattu, että 2–17 päivän aikana homeet tuottivat enemmän MVOC-päästöjä, mutta sen jälkeen signaalit alkoivat heiketä. Tämä johtuu siitä, että aluksi homeet kasvavat eksponentiaalisesti ja suunnilleen kolmen päivän päästä siirtyvät idiofaasiin. Tämän vaiheen aikana itiöiden ja kutomaitiöiden muodostuminen alkaa ja MVO-päästöt nousevat. [7] Tässä työssä oli alun perin suunnitelma mitata homeen tuottamia kaasuja eri kasvuvaiheiden aikana, mutta kosteus tuotti ongelmia. DMS:n vaste heikkenee suuresti, kun kosteus lisääntyy, joten mitattavan ilman kosteuden tulisi olla mahdollisimman pieni. Tästä syystä hometta mitattiin työssä vain kasvun lopuksi. Kuvissa 9–11 nähdään homeen kasvun eteneminen. Hometta kasvatettiin yhteensä kahdeksan viikkoa.

Lisäksi kaksi referenssikipsilevyä laitettiin säiliöön, jonka pohjalle oli laitettu steriiliä vettä. Referenssikipsilevyt näkyvät kuvassa 12. Referenssilevyillä ei havaittu kasvua kahdeksan viikon aikana.



Kuva 9. Home ja agar 10 cm halkaisijaltaan olevalla kipsilevyllä kasvatuksen alussa, 31.3.2021. Home näkyy tummina pisteinä hyytelömäisen agarin pinnalla.



Kuva 10. Home ja agar olevalla kipsilevyllä kasvatuksen puolessa välissä, 15.4.2021. Home on levinnyt kipsilevyn pinnalle ja peittää lähes kokonaan agarin pinnan.



Kuva 11. Home ja agar kipsilevyllä kasvatuksen lopussa, 17.5.2021. Home on levinnyt lähes kauttaaltaan kipsilevyn pinnalle.



Kuva 12. Referenssikipsilevyt suljettuna 30 cm korkeaan säiliöön, jonka pohjalla on steriiliä vettä.

5 MITTAUSTEN TOTEUTUS

Tässä kappaleessa käsitellään homeen ja kemikaalin mittaukset ja mittausjärjestelmä. Aluksi esitellään tutkimuksessa käytettävä ASAGAM-mittalaitteen esittelystä. Seuraavaksi käsitellään kemikaalien ja homeen mittaukset sekä näytteenottojärjestelmän. Lopuksi esitellään referenssimittaukset.

5.1 Olfactomics AGASAM-mittalaite

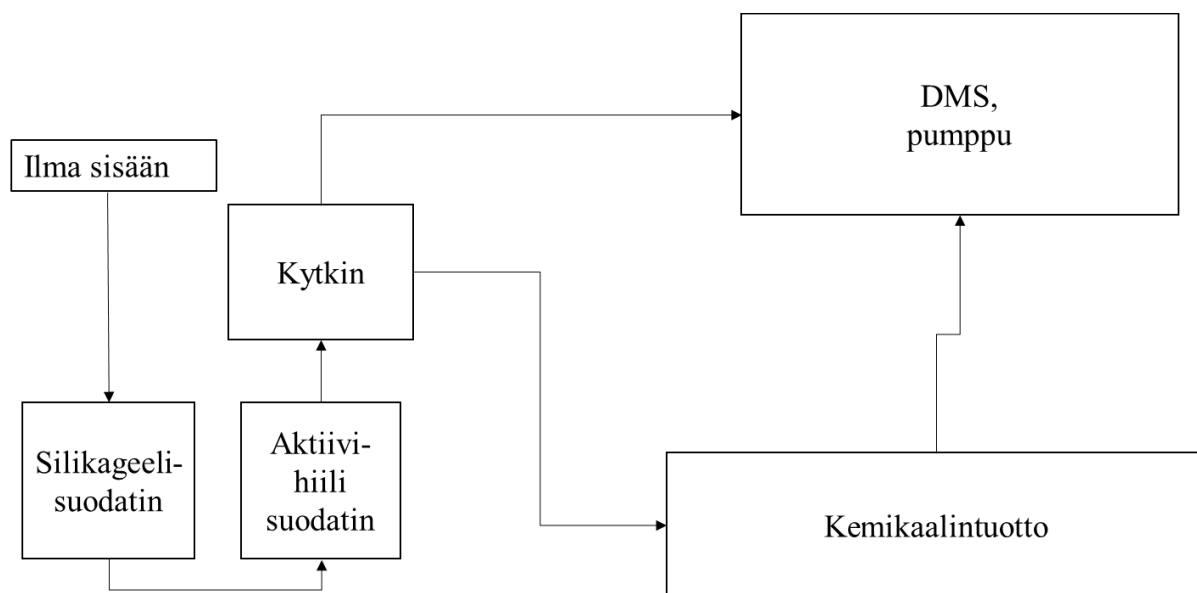
Mittaukset toteutettiin Olfactomicsin kehittämällä ASAGAM-mittalaitteella. Laite käyttää DMS-tekniikkaa ja se nähdään kuvassa 14. Laitteessa on pumppu, jonka avulla ilmaa kierrätettiin mittajärjestelmässä. Lisäksi laitteessa on lämmityselementti, jolla mitattavaa ilmaa pystyi lämmittämään. Laitteessa on myös sisäkierto ja suodattimet näyteilman laimennusta varten. DMS-mittauksia varten tärkeitä muuttujia, kuten lämpötilan, ilmavirtauksen ja kosteuden mittausta varten laitteesta löytyy anturit, jotka tallensivat tiedot jokaisen mittauksen yhteydessä. Separatiojänniteskaala ulottui mittauksissa 200–800 V välille ja kompensatiojännite -3,5 – 13 V välille.

5.2 Kemikaalimittaukset

Mittavälineet ja järjestelmän eri komponentit puhdistettiin ennen mittausten alkua uunissa noin 140 °C lämpötilassa. Putkina käytettiin teflon-putkea, koska se ei haihduta kemikaaleja, jotka voisivat näkyä mittalaitteen vasteessa. Järjestelmä rakennettiin vetokaappiin. Aktiivihiili- ja silikageelisuodattimia käytettiin kuivaamaan ja puhdistamaan ilma, joka otettiin ASAGAM-laitteen pumpun avulla suoraan huoneilmasta.

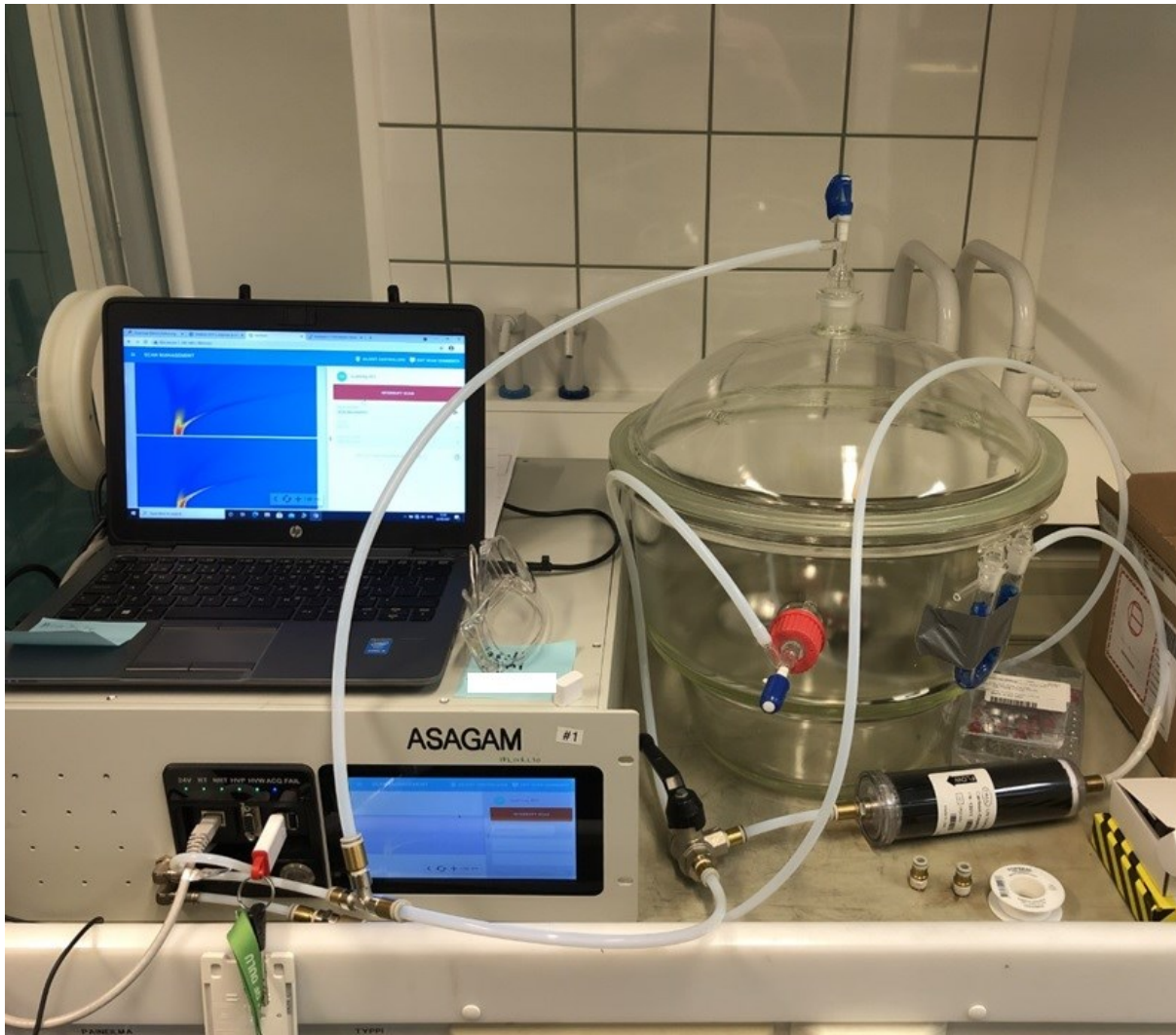
Jotta mittalaitteen kyvykkyys havaita homekasvusto voidaan todentaa, on tärkeää mitata pelkkiä kemikaaleja. Näiden tunnistamien luo pohjan homeiden tunnistamiselle, sillä niiden mittaus on yksiselitteistä ja toistettavaa tällä teknologialla samoissa olosuhteissa.

Noin 1 ml yksittäisiä kemikaaleja asetettiin pieneen lasivialliin, jonka tilavuus on 2 ml. Tämän jälkeen vialli suljettiin silikoniseptumilla ja asetettiin tyhjään eksikaattoriin (tilavuus noin viisi litraa). Eksikaattoria huuhdeltiin noin puoli tuntia noin 1 l/min ilmavirtauksella, jotta kosteus ja muut epäpuhtaudet poistuisivat järjestelmästä. Tämän jälkeen ilmavirta käännettiin ohittamaan kemikaalintuotto ja laitteiston nollataso mitattiin. Sitten kemikaalin vaste mitattiin. Kuvassa 13 on esitelty kemikaalien mittajärjestelmä.



Kuva 13. Kemikaalien mittausjärjestelmä. Järjestelmän komponentit ovat kuvattu laatikoilla ja nuolet osoittavat ilmavirran kulun. Järjestelmä koostui silikageeli- ja aktiivihiilisuodattimista, kytkimestä, kemikaalintuottokammiosta sekä DMS-laitteesta. Kemikaalintuotto toteutettiin lasiviallin asetetulla kemikaalilla, joka suljettiin silikoniseptumilla. Vialli asetettiin eksikaattoriin haihduttamaan mitattavaa kemikaalia.

Kemikaalien konsentraatiota ei tällä menetelmällä pystytty varmentamaan. Työn kannalta tärkeää oli vain vaste, ei kemikaalin konsentraatio. Tästä syystä mittaustuloksissa ei käsitellä intensiteettidataa, koska piikkien paikka on tunnistuksen kannalta tärkeämpi kuin intensiteetti. Jotkin kemikaalit eivät antaneet vastetta septumin kanssa, vaan vaativat suuremman konsentraation ilman. Tällöin septum-korkki poistettiin ja kemikaalia pääsi diffusoitumaan eksikaattorissa olevaan ilmaan.



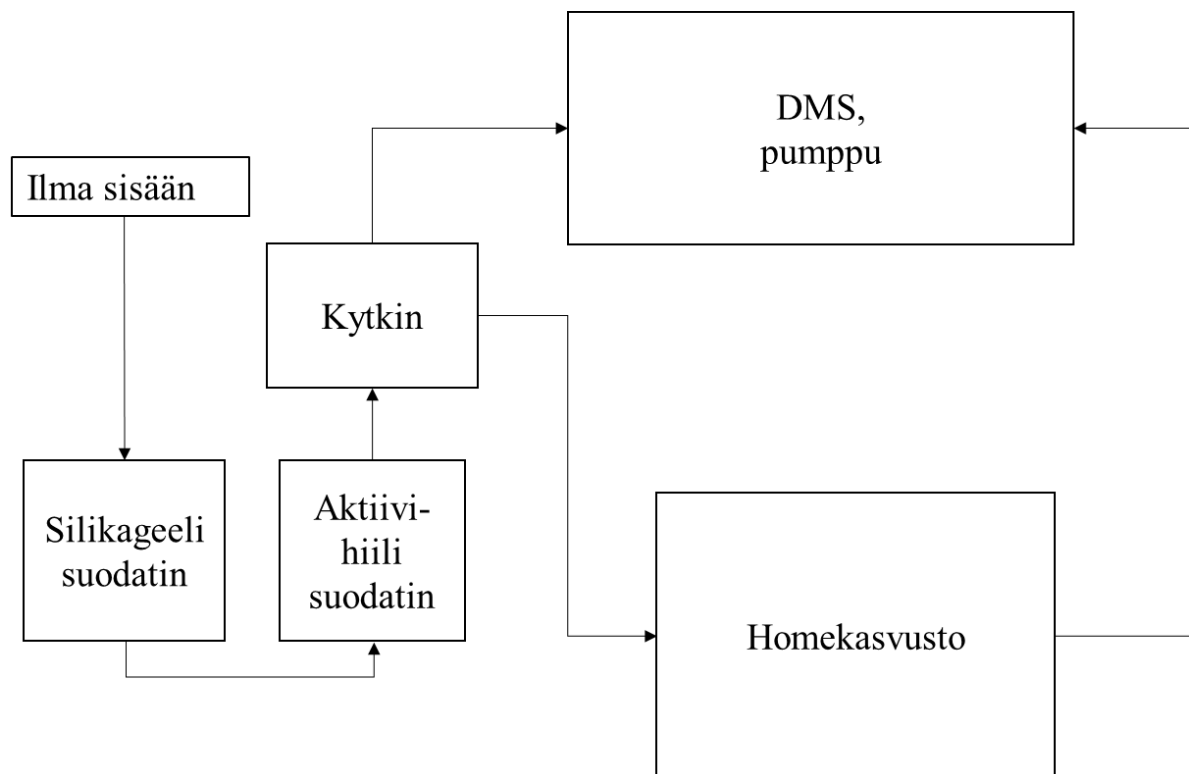
Kuva 14. Mittajärjestelmän toteutus. Vasemmassa alareunassa nähdään ASAGAM-mittalaite. Oikealla sijaitsee eksikaattori, jossa hometta kasvatettiin. Lisäksi kuvassa näkyy kytkin, aktiivihiihliuodatin ja teipattuna eksikaattoriin kiinni silikageelisuodatin.

5.3 *Strachybotrys chartarum*in mittaukset

Hometta kokeiltiin mitata Tenax Ta –adsorbenttien avulla. Adsorbentti ei ime itseensä vettä, joten sen avulla yritettiin päästä kosteudesta eroon. Tenax-mittaukset pyrittiin suorittamaan standardin ISO 16000-6 mukaan. Putket puhdistettiin kuumentamalla ne 300 °C ja puhaltamalla 100 % typpeä niiden läpi. Tämän jälkeen näytteistys suoritettiin huoneenlämpöiselle putkelle. Toinen putki säästettiin referenssimittausta varten. Molemmat putket mitattiin siten, että ne kytkettiin mittajärjestelmään juuri ennen DMS-anturia. Putki kuumentettiin 260 °C ja ilmavirtaus ohitettiin kytkimen avulla. Kun putki oli saavuttanut tavoitelämpötilan, käännettiin kytkin siten, että ilma virtasi sen läpi. Mittaus käynnistettiin samalla.

Tenax-adsorbenttien desorptioilmavirta (30-50 ml/min) standardin mukaan on kuitenkin liian pieni ASAGAMI:n ilmavirtaan (<1000 ml/min) nähden. Lisäksi adsorbentti olisi vaatinut nopean, muutaman sekunnin mittaisen toistuvan analysoinnin kuumentamisen aikana, mutta sitä ei välineiden puutteen takia pystynyt toteuttamaan.

Hometta päädyttiin mittaamaan suoraan eksikaattorista kosteudesta huolimatta, ilman esikäsitelyä. Kasvatuksessa ollutta kipsilevyä kuivattiin noin vuorokausi, jolloin suhteellinen kosteus putosi 100 prosentista 40 prosenttiin.



Kuva 15, Homeen mittausjärjestelmä. Järjestelmän komponentit ovat kuvattu laatikoilla ja nuolet osoittavat ilmavirran kulun. Järjestelmä koostui silikageeli- ja aktiivihiilisuodattimista, kytkimestä, näytteenottokammioista sekä DMS-laitteesta. Hometta kasvatettiin eksikaattorissa ja sen tuottamia aineenvaihduntatuotteita mitattiin suoraan eksikaattorin läpi imetystä ilmasta.

Homemittauksen varmistamiseksi mitattiin myös referenssimittauksia. Jotta mahdollinen kipsilevyn tuottama vaste saataisiin erotettua homeen tuottamasta vasteesta, täytyi kipsilevyä mitata kuivana ja märkänä. Kipsilevyä laitettiin pystyyn astiaan, jonka pohjalla oli deionisoitua vettä. Kipsilevyn annettiin imeä itseensä vettä noin kahden vuorokauden ajan, jolloin se oli kauttaaltaan märkä. Vesi poistettiin ja märkä kipsilevyä mitattiin. Myös kuivalle kipsilevylle suoritettiin mittaus. Kipsilevyt nähdään kuvassa 16.

Lisäksi puhdasviljelmä mitattiin, jotta nähtiin, onko kipsilevyllä kasvaneessa homeessa eroa pelkällä M2-kasvualustalla kasvaneeseen homeeseen.



Kuva 16. Märkä 20 cm halkaisijaltaan oleva kipsilevy vasemmalla ja kuiva oikealla.

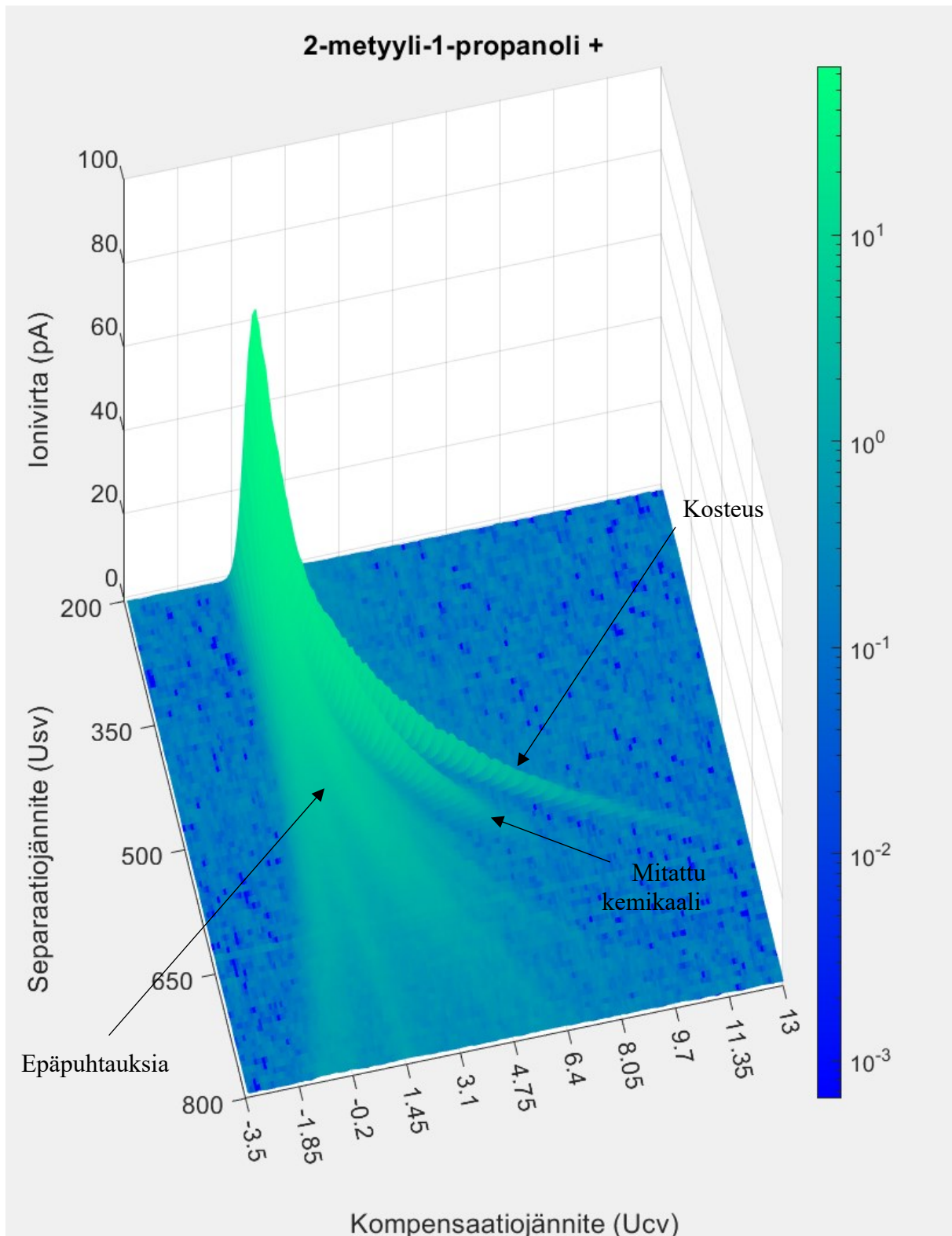
6 MITTAUSTULOKSET

Tässä kappaleessa esitellään ja analysoidaan kemikaali- ja homemittauksissa syntyneet mittaustulokset. Kappaleen alussa esitellään ASAGAM-laitteen tuottaman datan muoto. Seuraavaksi kerrotaan datan käsittelystä Matlab-ohjelmistolla, jolla siitä saatiin mahdollisimman luettavaa. Lopuksi esitetään mittaustulokset ja tehdään niihin liittyvät havainnot.

6.1 Spektrikuvan esittely

Kuvassa 17 näkyy esimerkki ASAGAM:in tuottamasta datasta. Se on saatu, kun separaatiojännitettä ja kompensatiojännitettä on skannattu ennalta määrättyjen arvojen sisällä. Esimerkissä on esitelty positiivisista ioneista syntyvä spektrikuva. Negatiiviset ionit synnyttävät samankaltaisen kuvaajan. X-akselilla nähdään kompensatiojännite, y-akselilla separaatiojännite ja z-akselilla ionien synnyttämä sähkövirta keräyselektrodeilla.

Kuvassa 17 näkyy korkea piikki separaatiojännitteen arvon 200 V kohdalla ja siitä haarautuu signaaleja, kun separaatiojännite kasvaa. Ensimmäisenä korkeimmille kompensatiojännitteille haarautuu tavallisesti DMS-mittauksissa kosteushaara, joka johtuu vesiklustereista. Tämän alapuolella on mitatun kemikaalin tuottama signaalihaara. Signaalihaaran sijainti ja muoto separaatiojännitteen ja kompensatiojännitteen suhteen kertoo aineen liikkuvuudesta ja niiden avulla eri kemikaalit pystytään erottamaan toisistaan. Tyypillisesti signaalihaaroja syntyy kaksi, monomeeri ja dimeeri, joista toinen on tässä tapauksessa sekoittunut epäpuhtauksiin. Loput spektrissä näkyvät signaalit ovat epäpuhtauksia.



Kuva 17. ASAGAM:in tuottama spektrikuva mitatusta kemikaalista. X-akselilla on kompensatiojännite, y-akselilla separaatiojännite ja z-akselilla ionivirta. Nuolet osoittavat kuvasta kosteuden, epäpuhtaudet ja mitatun aineen signaalin. Kuvan otsikossa kerrotaan, mikä näyte on mitattu ja onko kyseessä positiiviset vai negatiiviset ionit.

6.2 Datan käsittely

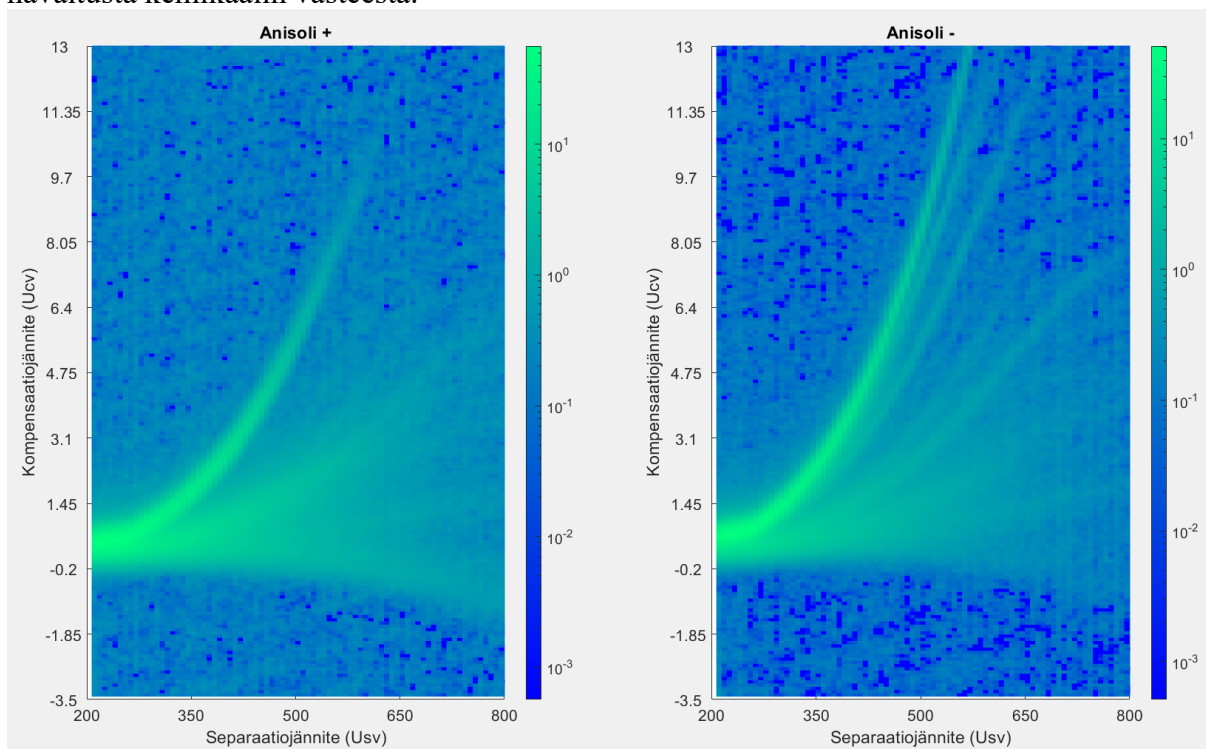
Datankäsittely suoritettiin Matlab-ohjelmistolla. ASAGAM tuottaa json-tiedostoja, joille suoritettiin digitaalista datankäsittelyä, jotta spektrikuvista saatiin mahdollisimman helppolukuisia. Ensiksi negatiiviset arvot muokattiin positiivisiksi. Sitten datasta poistettiin offset, jolloin kohinataso asettui lähelle nollaa. Kuvia tasoitettiin käyttämällä kaksiulotteista gaussian-maskisuodatinta. Jotta muutokset saatiin mahdollisimman hyvin näkyviin, vähennettiin mittauskuvasta nollatasokuva, jolloin saatiin vertailukuva. Käytetty Matlab-skripti löytyy liitteestä yksi.

6.3 Kemikaalimittausten tulokset

Jokaisen kuvan yläreunassa on mittauksen aikainen keskimääräinen suhteellinen kosteus. Intensiteetti vaihteli signaaleissa muutamasta mikroampeerista yli viiteenkymmeneen mikroampeeriin. Intensiteetti kertoi kuitenkin vain aineen pitoisuudesta, eikä se ollut eri aineiden välillä vertailukelpoinen, koska kosteus vaihteli mittausten välillä. Lisäksi se ei ollut työn lopputulosten kannalta mielenkiintoinen asia, joten tuloskuvissa z-taso päädyttiin leikkaamaan 3 pA tasolle. Mittaussignaalit ovat heikkoja, joten taso on riittävä ja väriskaalat asettuivat luettavimmiksi. Kuvissa vasemmalla positiivisten ionien vaste ja oikealla negatiivisten ionien vaste.

Nollataso

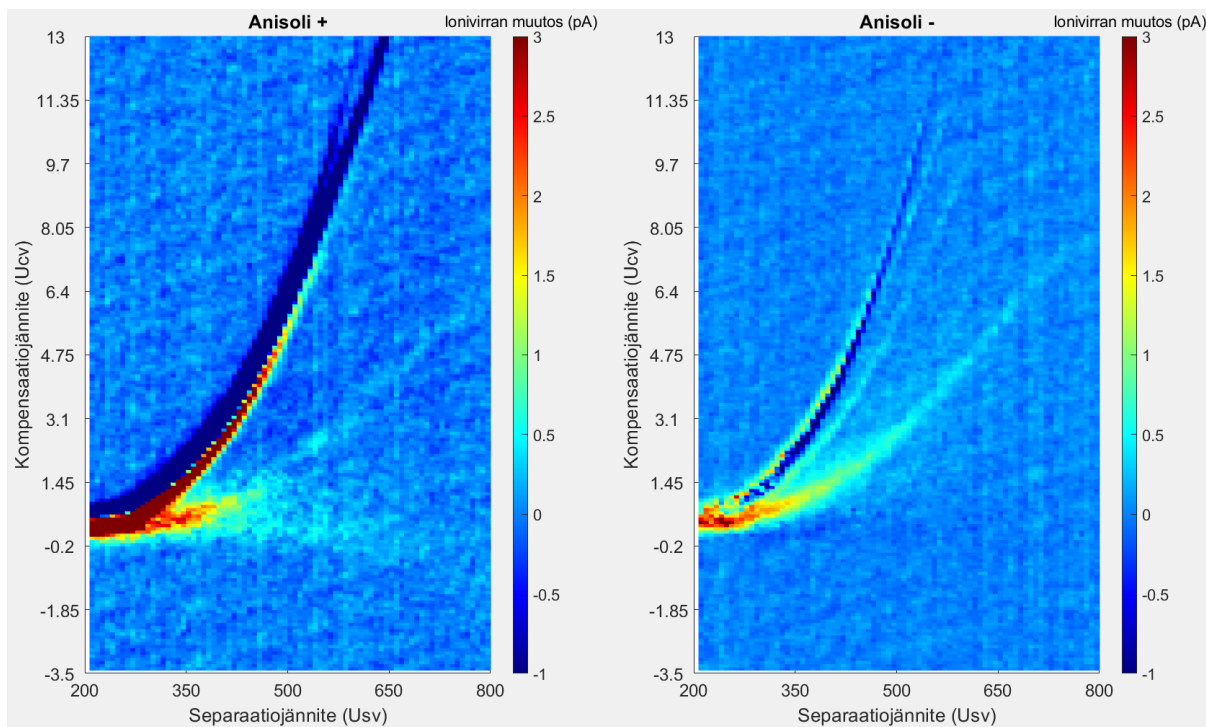
Ennen jokaista mittausta suoritettiin anturin ja mittajärjestelmän nollatason mittausta. Tällä tavoin nähtiin, minkälaisen vasteen kemikaali tuotti anturille olosuhteista riippumatta. Nollataso vaihteli hieman eri mittausten välillä ja se riippui erityisesti kosteudesta. Kuvassa 18 nähdään esimerkki nollatason mittauksesta ennen anisolin mittausta. Muiden kemikaalien nollatasot näyttivät lähes samalta. Tummansininen väri kertoo, että ioneja on havaittu niissä pisteissä vähemmän, kuin nollatasomittauksessa. Kultaisen ja punaisen väriset haarat kertovat havaitusta kemikaalin vasteesta.



Kuva 18. Esimerkki nollatasomittauksesta. Ylin voimakas haara kertoo kosteudesta, ja alempana laajempi harsomainen haara epäpuhtauksista.

Anisoli

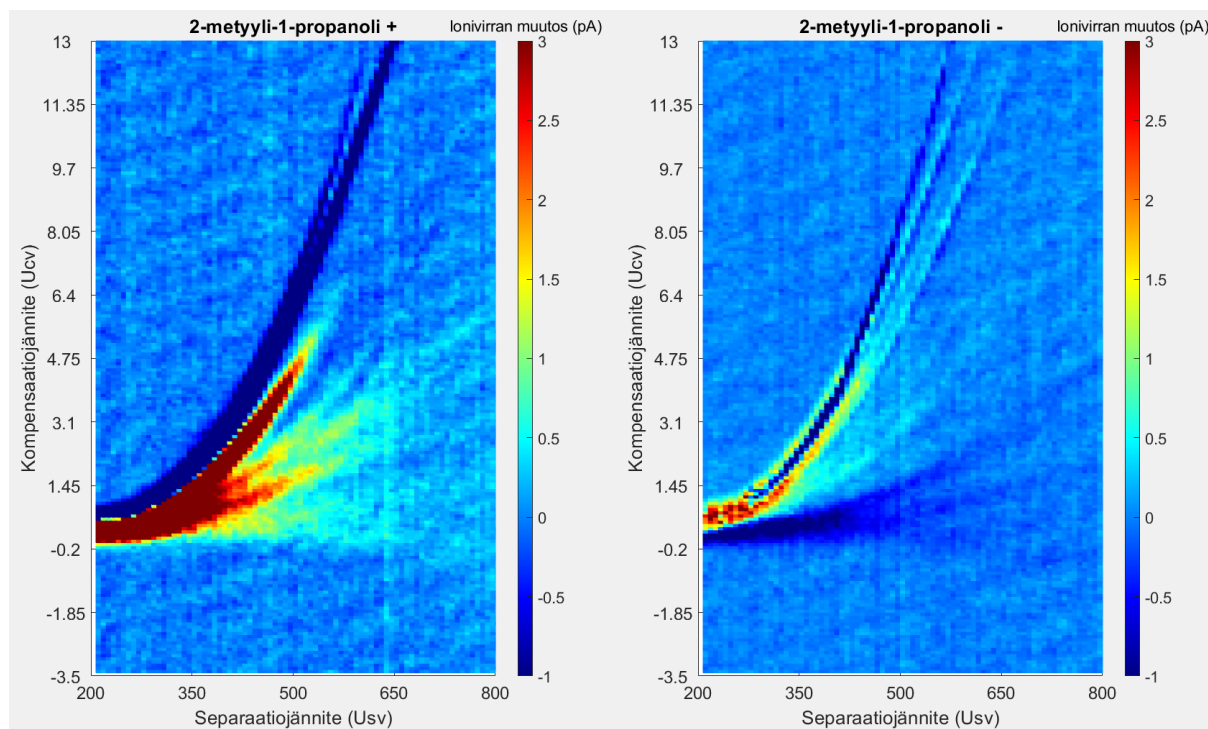
Anisoli, jonka mittaus nähdään kuvassa 19, antoi vasteen sekä positiivisille, että negatiivisille ioneille. Siitä nähdään, että positiivisille ioneille on syntynyt kaksi haaraa ja negatiivisille yksi haara. Anisolin pystyy tunnistamaan negatiivisista ioneista.



Kuva 19. Anisolin ja nollatason vertailukuva. Positiivisille ioneille on syntynyt kaksi haaraa, yksi pitkä ja kapea sekä yksi lyhyt haara. Negatiivisille syntyi yksi selkeä haara, josta anisolin pystyy todennäköisesti tunnistamaan.

2-metyyli-1-propanoli

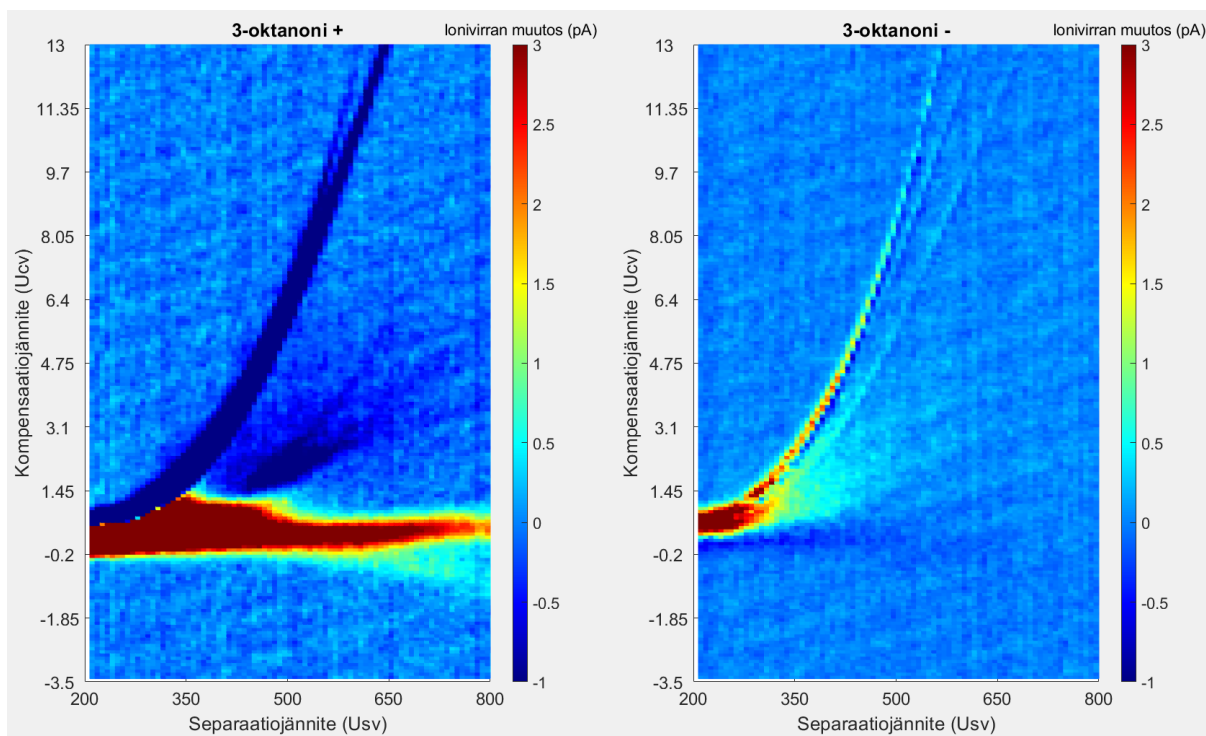
Kuvassa 20 nähtävä 2-metyyli-1-propanoli antoi selkeän vasteen positiivisilla ioneilla. Vertailukuvasta nähdään, että kemikaali synnyttää kolme huippua spektrikuvaan, joka kertoo, että kemikaali on mitattu hyvin, koska monomeeri ja dimeeri tulevat näkyviin. Negatiivisille ioneille kemikaali synnytti yhden haaran.



Kuva 20. 2-metyyli-1-propanolin vertailukuva. 2-metyyli-1-propanoli antoi selkeän vasteen positiivisilla ioneilla. Kemikaali synnytti spektrikuvaan kolme lyhyttä osin sekoittunutta haaraa positiivisille ioneille. Negatiivisille ioneille syntyi epäselvempi haara.

3-oktanoni

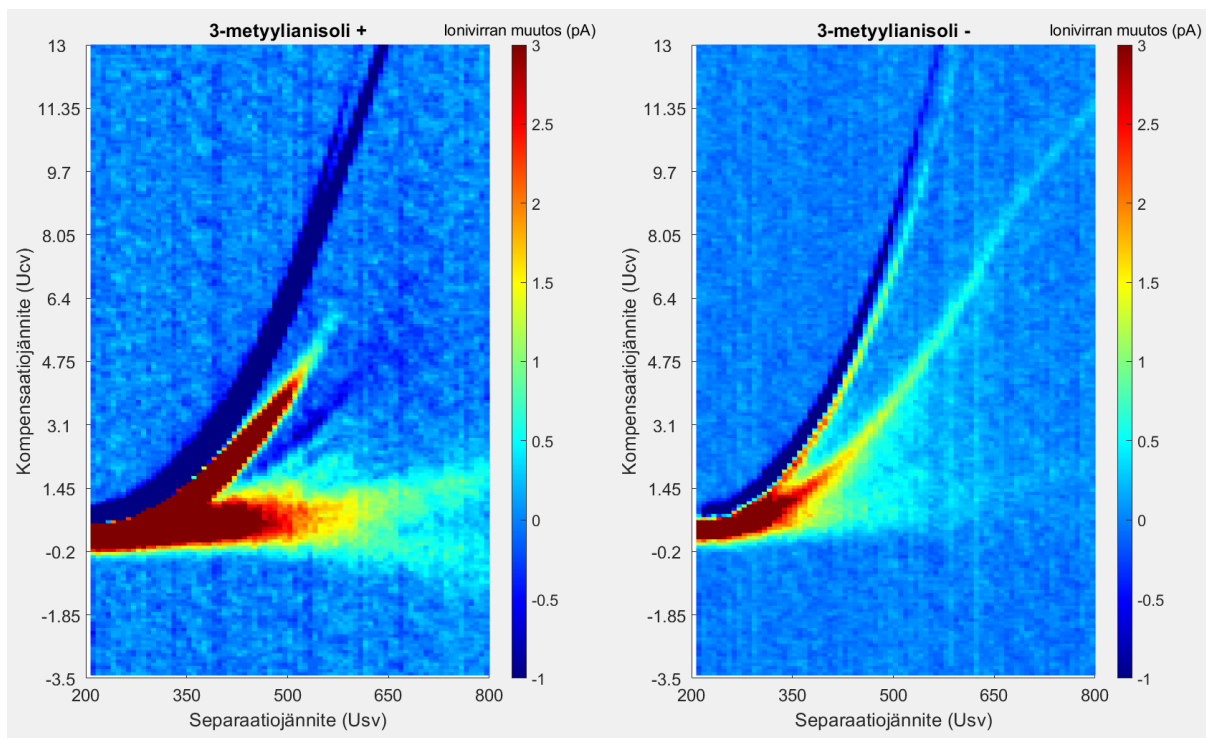
3-oktanoni antoi voimakkaan vasteen helposti. Todennäköisesti pienemmällä konsentraatiolla olisi päästy parempaan lopputulokseen, mutta se ei kemikaalintuottomenetelmän puutteista johtuen ollut mahdollista. Siten 3-oktanonin vasteen luotettavuus voi olla kyseenalainen. Negatiivisista ioneista ei voi tehdä johtopäätöstä havaitusta aineesta. 3-oktanonin vaste nähdään kuvassa 21.



Kuva 21. 3-oktanonin vertailukuva. Positiivisille ioneille syntyi selkeä vaste. Negatiivisilla ioneilla muutos näkyi yhtenä haarana.

3-metyylianisoli

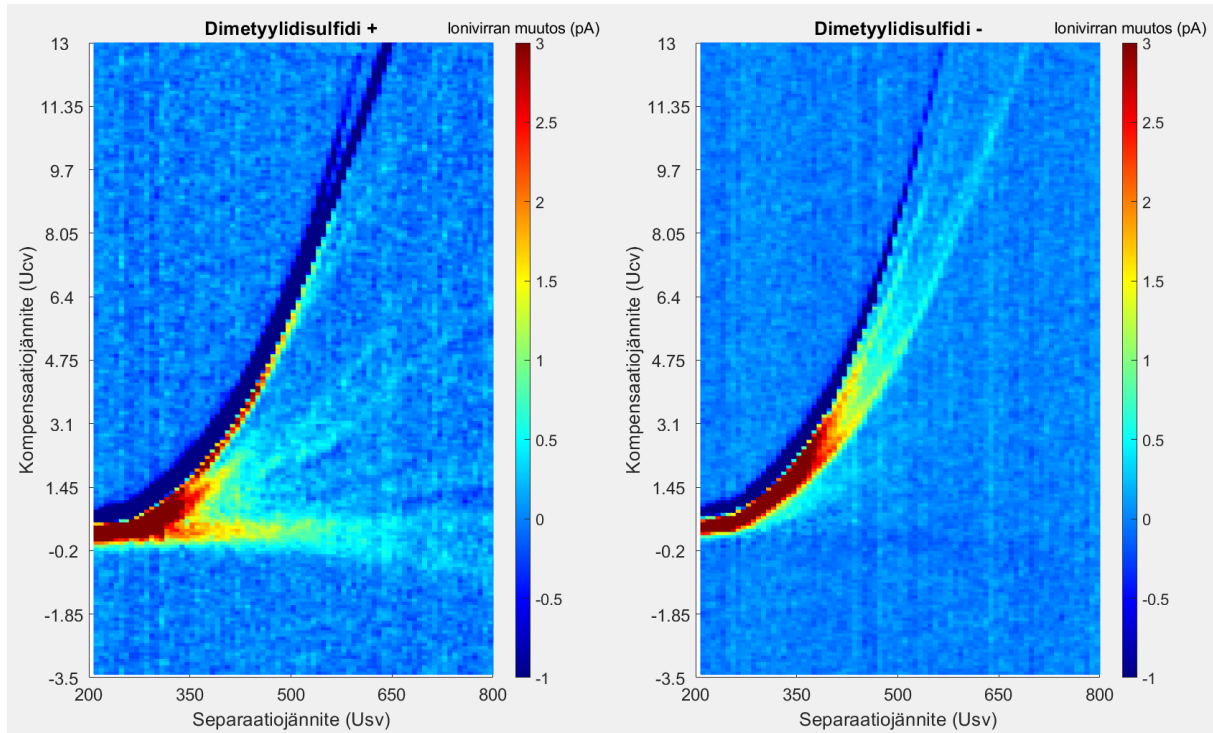
3-metyylianisoli tuottaa vahvan vasteen sekä positiivisille, että negatiivisille ioneille. Positiivinen vaste oli hieman epäselvempi, eikä jatkunut korkeille kompensatiojännitteille. Sen pystyy tunnistamaan molempien ionien vasteesta. Sen vaste nähdään kuvassa 22.



Kuva 22. 3-metyylianisolin vertailukuva. Kemikaali antoi voimakkaat vasteet. Positiivisillä ioneilla syntyi kaksi selkeää haaraa. Myös negatiivisille ioneille syntyi kaksi selkeää haaraa.

Dimetyylidisulfidi

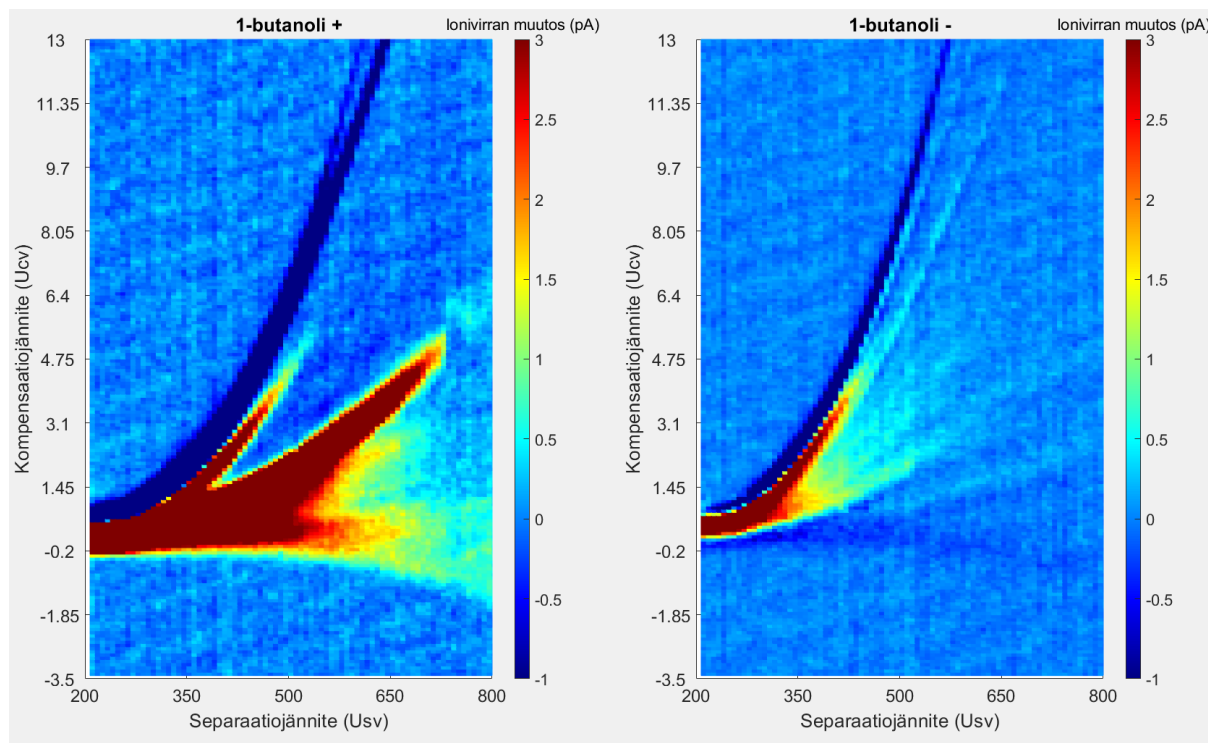
Dimetyylidisulfidi, jonka vaste nähdään kuvassa 23, antoi pienen vasteen positiivisilla ioneilla ja hieman selkeämmän vasteen negatiivisilla ioneilla. Positiivisilla ioneilla nähdään kolme haaraa, josta yksi on selkeä ja kapea. Kaksi muuta sekoittuvat hieman epäpuhtauksien joukkoon. Negatiivisillä ioneilla nähdään kaksi hieman toisiinsa sekoittunutta haaraa.



Kuva 23. Dimetyylidisulfidin vertailukuva. Positiivisilla ioneilla nähdään kolme haaraa, josta yksi on selkeä ja kapea. Kaksi muuta sekoittuvat hieman epäpuhtauksien joukkoon. Negatiivisillä ioneilla nähdään kaksi haaraa.

1-butanoli

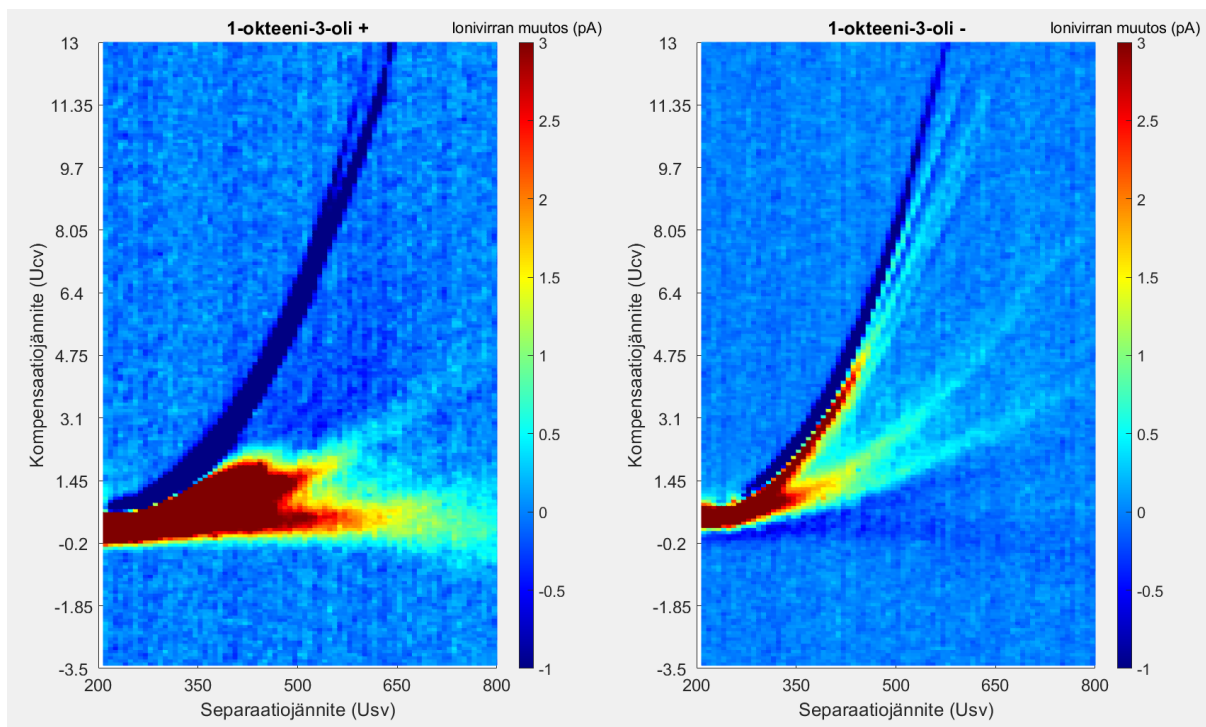
1-butanoli antoi kolme selkeää, todella voimakasta haaraa positiivisilla ioneilla. Negatiivisilla ioneilla nähdään yksi selkeä haara, ja sen alla epäselvempää signaalia. Kemikaalin vaste nähdään kuvassa 24.



Kuva 24. 1-butanolin vertailukuva. Positiivisilla ioneilla nähdään kolme selkeää, todella voimakasta haaraa. Negatiivisilla ioneilla nähdään yksi selkeä haara, ja sen alla epäselvempää signaalia.

1-okteeni-3-oli

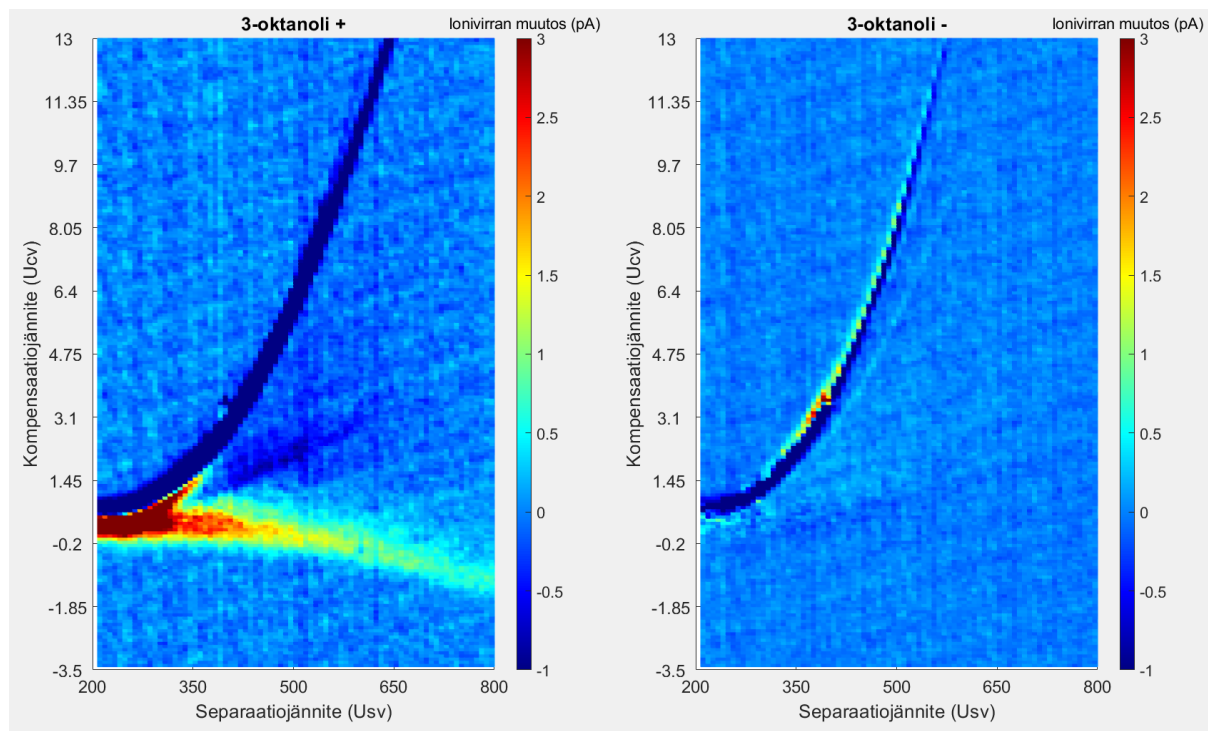
Kuvassa 25 nähtävä 1-okteeni-3-oli antoi vasteen sekä positiivisille että negatiivisille ioneille. Positiivisilla ioneilla nähdään laaja haara, joka näyttää jakautuvan kolmeen osaan. Negatiivisillä ioneilla nähdään myös kolme heikkoa haaraa. Paremmalla konsentraation hallinnalla kemikaali olisi saattanut antaa selkeämmän vasteen.



Kuva 25. 1-okteeni-3-olin vertailukuva. Positiivisilla ioneilla nähdään laaja haara, joka näyttää jakautuvan kolmeen osaan. Negatiivisillä ioneilla nähdään myös kolme heikkoa haaraa.

3-oktanoli

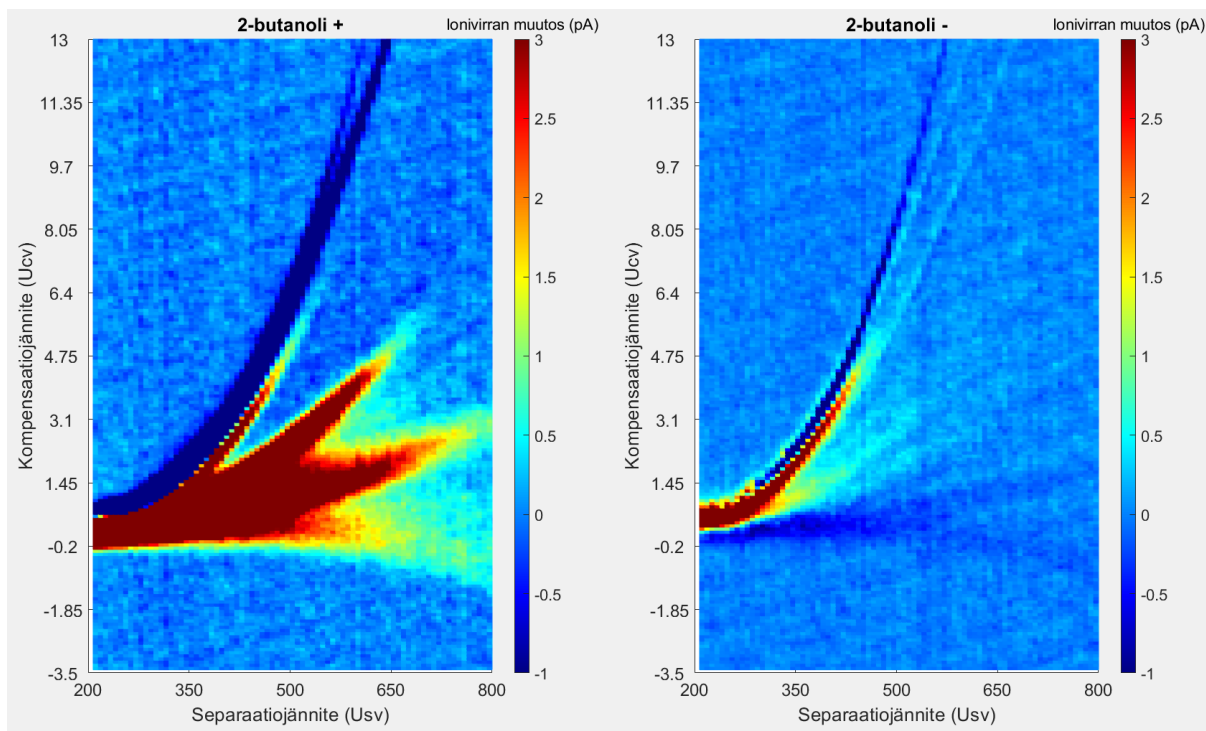
3-oktanoli antoi vastetta vain positiivisille ioneille. Se antaa niillä selkeän vasteen ja eroaa muista kemikaaleista reilusti kaareutuessaan kohti negatiivisempia kompensatiojännitteitä. Kemikaali ei tuottanut negatiivisille ioneille minkäänlaista vastetta. 3-oktanolin vaste nähdään kuvassa 26.



Kuva 26. 3-oktanolin vertailukuva. Se antaa selkeän vasteen positiivisilla ioneilla ja kaareutuu kohti negatiivisempia kompensatiojännitteitä. Negatiivisillä ioneilla ei juurikaan ole signaalia.

2-butanoli

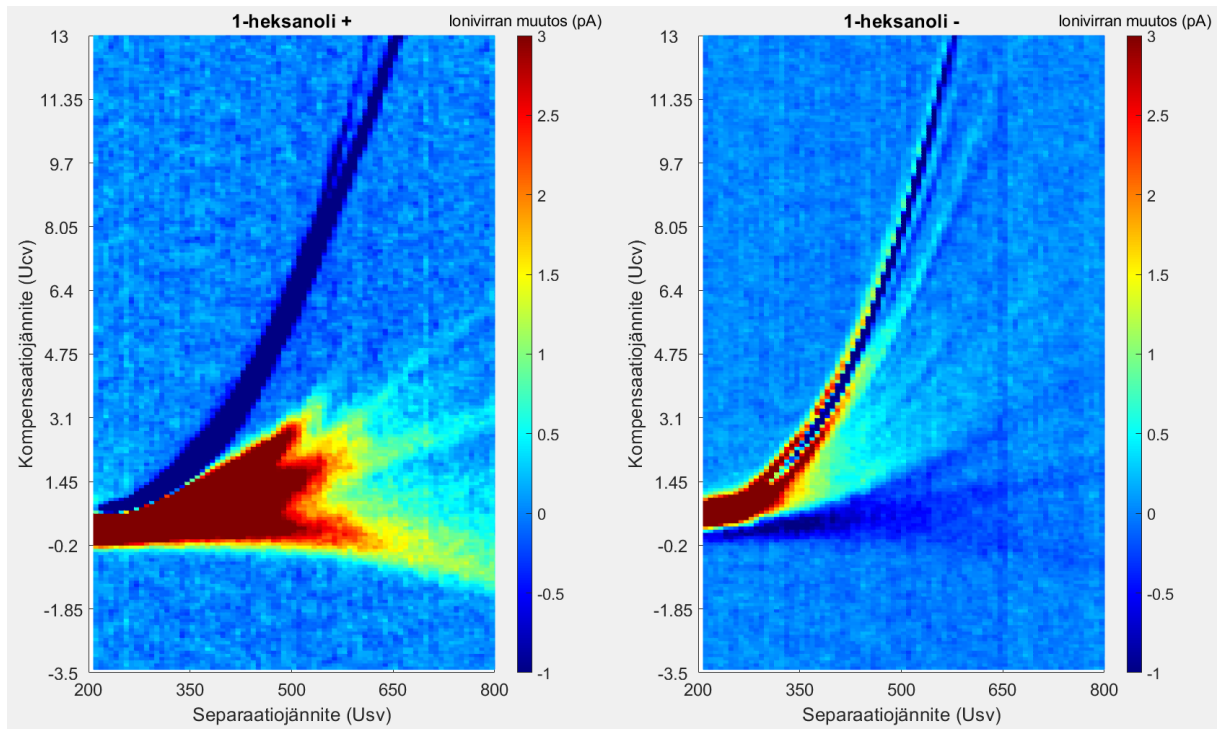
2-butanoli antaa positiivisille ioneille selkeän vasteen. Kuvassa nähdään vasemmalla neljä haaraa. Negatiivisillä ioneilla nähdään yksi selkeä haara. Kemikaalin vaste nähdään kuvassa 27.



Kuva 27. 2-butanolin vertailukuva. Kemikaali antaa positiivisille ioneille selkeän vasteen. Kuvassa nähdään vasemmalla neljä haaraa. Negatiivisillä ioneilla nähdään yksi selkeä haara.

1-Heksanoli

Kuvassa 28 nähtävä 1-heksanoli antoi vahvan, kolmeen haaraan jakautumassa olevan vasteen. Negatiivisilla ioneilla nähdään kaksi selkeää haaraa.

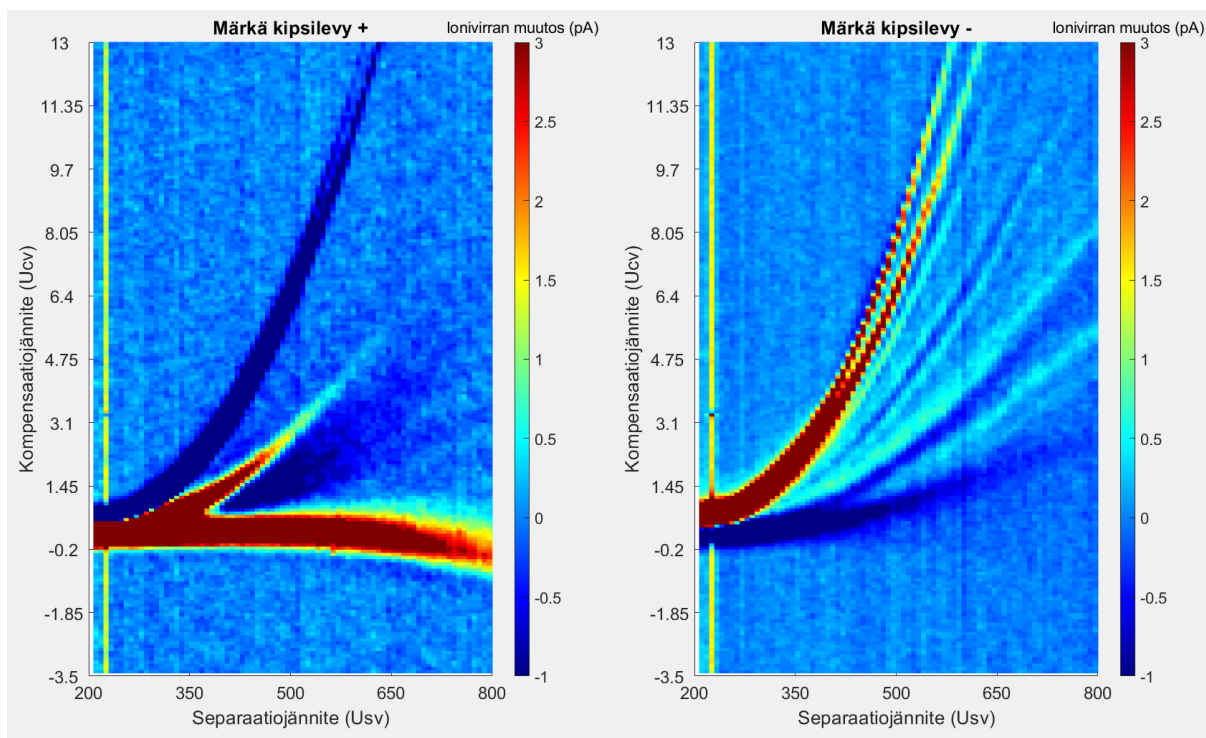


Kuva 28. 1-heksanolin vertailukuva. Se antaa positiivisille ioneille vahvan vasteen, joka on haarautumassa kolmeen osaan. Negatiivisilla ioneilla nähdään kaksi selkeää haaraa.

6.4 Referenssimittaukset

Kipsilevy

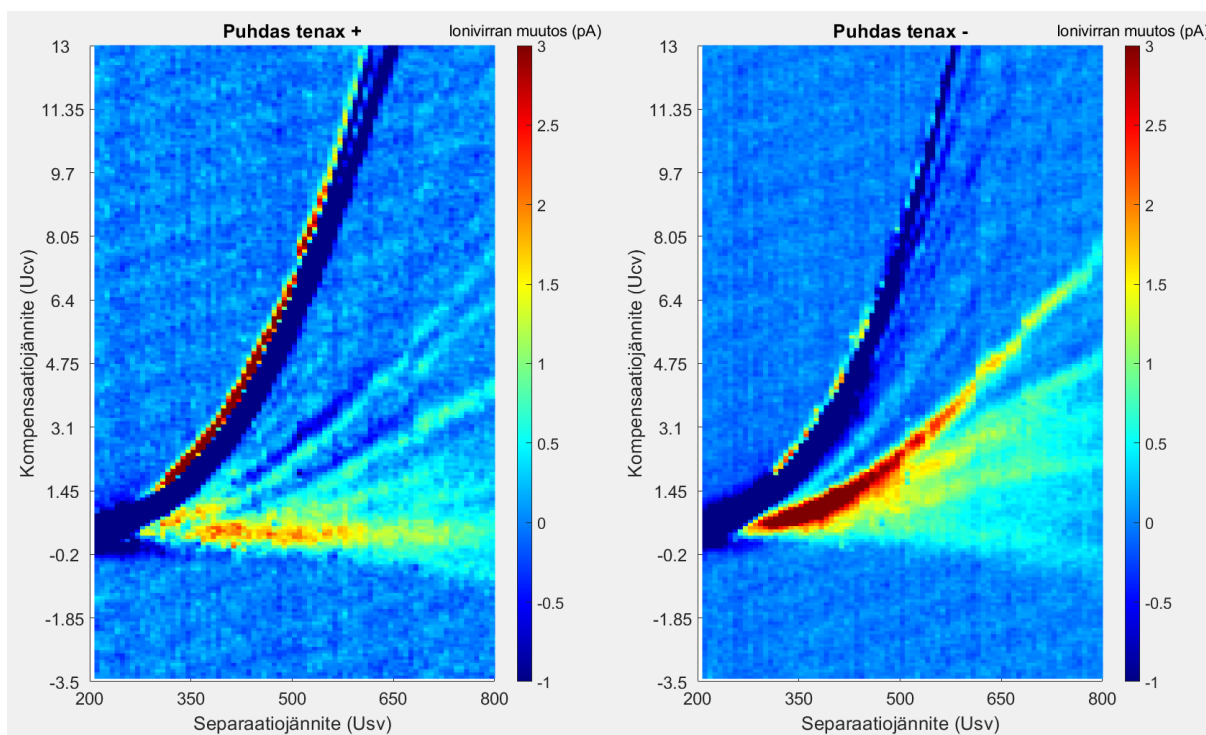
Kuiva kipsilevy ei antanut vastetta anturille. Kuvissa 29 näkyvä märän kipsilevyn vaste on vahva. Negatiivisille ioneille syntyy paljon eri ionien vasteita, mutta positiiviselle puolelle syntyi kaksi selkeää haaraa, sekä kosteuden muodostama haara on kadonnut lähes kokonaan. Haasteen tämän mittauksen tulosten tulkitsemiseen tuo se, että mittausilman suhteellinen kosteus oli yli 40 %. Mittaus kuitenkin antoi pohjaa homeisen kipsilevyn mittaukselle.



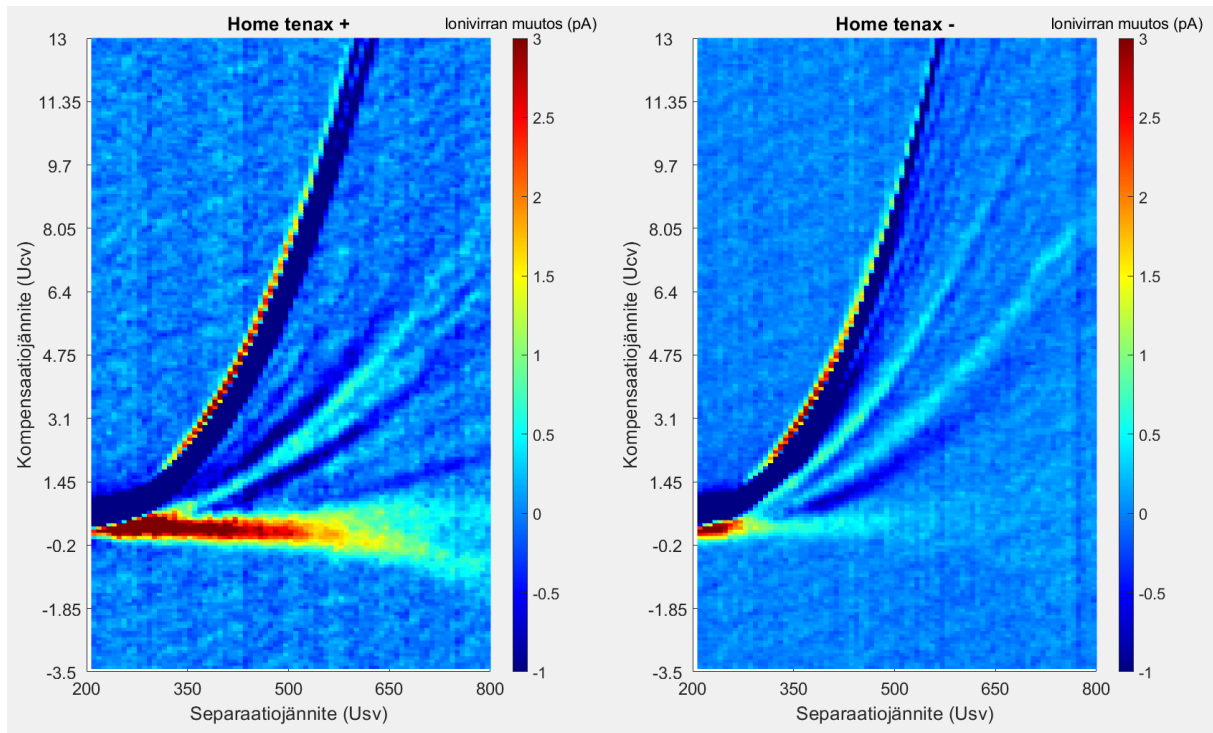
Kuva 29. Märän kipsilevyn vaste. Positiivisilla ioneilla nähdään kaksi voimakasta haaraa. Negatiivisillä ioneilla nähdään myös kaksi voimakasta haaraa ja useampi, erittäin heikko signaali.

Tenax Ta

Kuvassa 30 näkyy puhtaan putken vaste ja kuvassa 31 putken, jonka läpi on vedetty ilmaa eksikaattorista, jossa home kasvoi kipsilevyllä. Tämä mittajärjestely tuotti ongelmia. putket olivat puhdistetutteinakin likaisia, kuten puhtaan putken mittauksista näkee, eikä homeilmaa sisältänyt putki antanut enempää vastetta. Tämä johtui todennäköisesti siitä, että adsorboituneet aineet pääsivät heti mittauksen alussa järjestelmästä karkuun, koska yksi skannaus separaatiojännitteen ja kompensatiojännitteen yli kesti noin kaksi minuuttia. Tämä olisi vaatinut nopeamman mittaustavan. Tenax Ta –adsorbenttin avulla mittauksia homeesta ei saatu tehtyä.



Kuva 30. Puhtaan Tenax Ta –adsorbenttiputken vaste. Putki antoi paljon vastetta, vaikka sen piti olla puhdas sekä positiivisille, että negatiivisille ioneille.

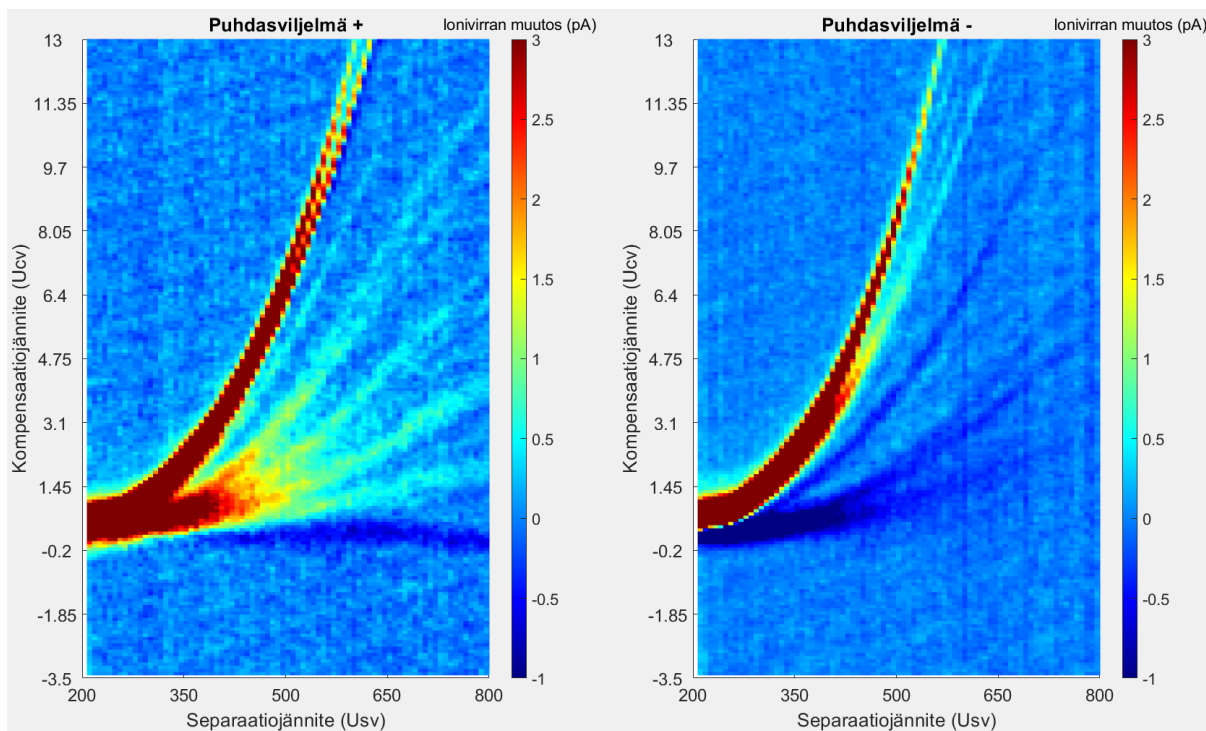


Kuva 31. Tenax-putken vaste, jonka läpi on vedetty standardin ISO-16000-6 mukaan ilmaa kammiosta, jossa home kasvoi kipsilevyllä. Putki antoi vasten, josta ei pysty havaitsemaan hometta.

6.5 *Stachybotrys chartarum* mittaustulokset

Puhdasviljelmä

Puhdasviljelmä mitattiin eksikaattorista, jonne oli asetettu hometta lasisella petrimaljalla. Tämän mittauksen tarkoitus oli verrata pelkän puhdasviljelmän tuloksia kipsilevyllä kasvaneen homeen mittaustuloksiin. Mittaus tuotti yhden voimakkaan ja useita heikkoja vasteita positiivisilla ioneilla ja kaksi haaraa negatiivisille ioneille. Puhdasviljelmän vaste nähdään kuvassa 32.



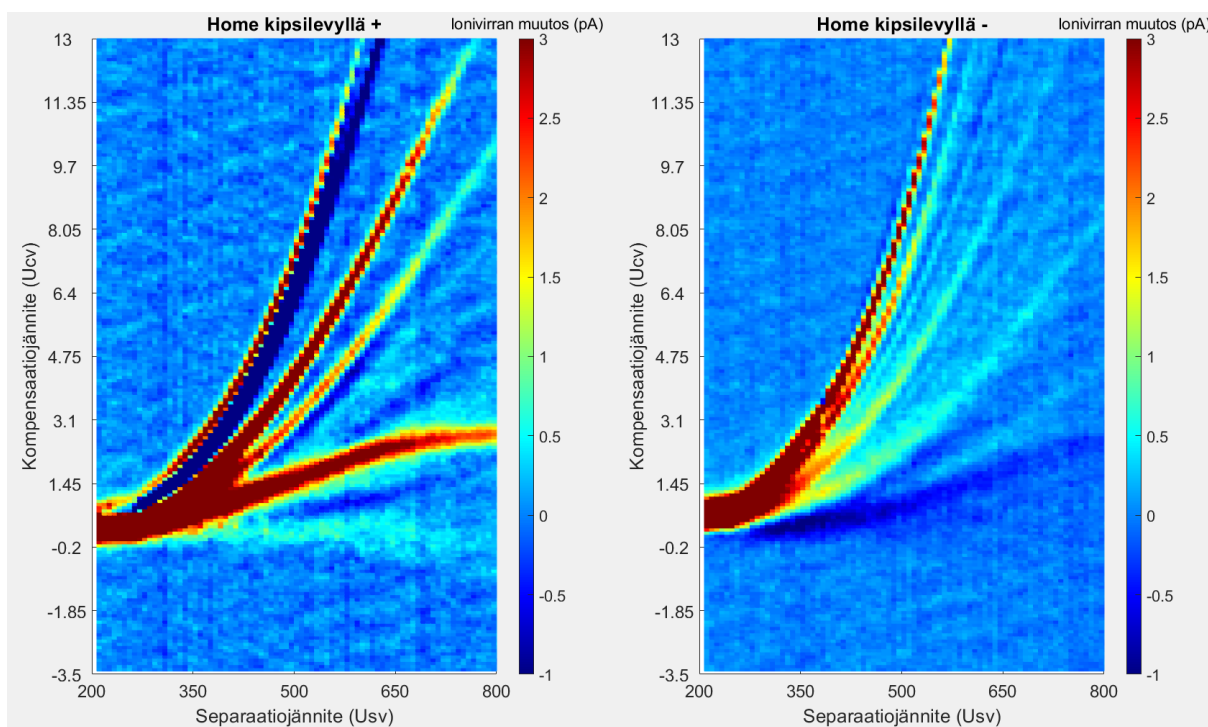
Kuva 32. *Stachybotrys chartarum* puhdasviljelmän vaste. Se antoi monta voimakasta haaraa positiivisille ioneille. Negatiivisille ioneille synti kaksi singaalia.

Home kipsilevyllä

Kuivattu kipsilevy mitattiin suoraan eksikaattorista ilman esikäsitteilyä. Kuvassa 33 näkyy mittaustulokset. Kipsilevy ja home tuotti positiivisille ioneille erittäin selkeän vasteen. Ensimmäinen haara on mahdollisesti ammoniakki, koska se on ainoita aineita, mitkä näkyvät kosteuden tuottamana haarana matalammilla separaatiojännitteillä. (Anttalainen, 2021) Kirjallisuudessa ei kuitenkaan ollut mainintaa, että *S. chartarum* olisi tuottanut ammoniakkaa sen aineenvaihdunnassa. Positiivisilla ioneilla näkyy myös kolme erittäin selkeää haaraa ja alempana hyvin heikko signaali. Negatiivisilla ioneilla näkyi myös signaalihaaroja, mutta ne eivät olleet yhtä selkeitä.

Tämän mittauksen vaste on erilainen kuin puhtasviljelmän ja pelkän kipsilevyn mittaukset. Tästä syystä voisi sanoa, että DMS:n tuottama vaste on yksilöllinen *S. chartarum*ille, joka on kasvanut kipsilevyllä. Mittausilman suhteellinen kosteus oli kuitenkin merkittävä mittauksessa, 33 %. Tämä on heikentänyt laitteen vastetta ja uusia haaroja saattaisi syntyä, jos kosteudesta olisi päästy eroon.

Tämä tulos antaa viitteitä, että laite kykenee erottamaan kosteassa olosuhteessa tilanteen, jossa *Stachybotrys chartarum*ia kasvaa kipsilevyllä.



Kuva 33. Kipsilevyllä kasvaneen *S. chartarum*in vertailukuva. Positiivisille ioneille syntyi neljä haaraa. Negatiivisille ioneille syntyi useampi, heikompi signaali.

6.6 *Stachybotrys chartarum* ja muiden mittausten korrelaatio

Mittauksia tarkasteltiin silmämääräisesti vertailemalla. MVOC:eista ainoastaan 3-oktanoni ja 3-oktanoli saattaisivat tuottaa samankaltaisia haaroja, mitä homemittauksessa on nähtävissä. Märkä kipsilevy ei tuottanut samankaltaista vastetta kuin home.

Mittausten likaisuudesta ja homemittauksen kosteuden vaikutuksen takia ei ole kovin mielekästä vertailla yksittäisten kemikaalien vastetta homemittauksien vasteisiin. Vertailu toteutettiin silmämääräisesti kuvia vertailemalla ja tulostamalla niitä päällekkäin Matlab-ohjelmistossa.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Kirjallisuuskatsauksessa selvisi, että homeiden tuottamat aineenvaihduntatuotteet riippuvat paljon kasvumateriaaleista ja olosuhteista. On kuitenkin olemassa aineita, jotka ovat spesifejä ainoastaan tietylle homeelle, eikä niitä ole havaittu vapautuvan luonnostaan rakennusmateriaaleista. Esimerkiksi anisoli ja dimetyylidisulfidi ovat spesifejä *S. chartarum*ille. Tämän aineen havaitseminen tarkoittaisi siis aktiivista *S. chartarum*-kasvustoa.

Kirjallisuuskatsauksessa myös selvisi, että tuntemalla homeiden MVOC-profiilit, voitaisiin aktiivisia kasvustoja tunnistaa niiden avulla. Lisäksi löytyi muutamia aineita, jotka voivat toimia yleisinä merkkiaineina kosteusvauriomikroobeille, kuten 2-metyyli-1-propanoli, 3-oktanoni, 1-okteeni-3-oli. Lisäksi myös muita home ja merkkiainekombinaatioita löytyi kirjallisuudesta. Tämän tutkielman perusteella ei kuitenkaan voida sanoa, että näitä aineita havaitsemalla voidaan tunnistaa aina kosteusvauriomikrobikasvusto, sillä tämä tutkielma ei käsitellyt kaikkia kosteusvauriomikrobeja ja niiden aineenvaihduntatuotteita. Nämä aineet ovat kuitenkin merkki mikrobikasvustosta. Havaitsemalla homeiden merkkiaineita tai homeille tyypillisiä aineenvaihduntatuotteiden spektrejä, pystytään mikrobikasvusto tunnistamaan huoneilmasta.

DMS kykeni havaitsemaan MVOC-yhdisteet mittauksissa. Laitteen vaste ei kuitenkaan ollut kaikkien aineiden kohdalla kovin selkeä. Tämä saattoi johtua suuresta määrästä epäpuhtauksia ja kemikaalituoton epävarmuuksista. Aineiden antaman vasteen taso vaihteli suuresti, mutta ne olivat erotettavissa toisistaan.

Tässä tutkielmassa pyrittiin kehittämään mittausjärjestelmä, jolla DMS-laitteen soveltuvuutta homemittauksiin rakennuksien sisäilmassa pystyttäisiin arvioimaan. Tutkielmassa pyrittiin kehittämään sopiva mittajärjestelmä sekä yksittäisten haihtuvien orgaanisten aineiden mittaamiselle, että homekasvuston tuottamien aineiden mittaamiselle.

Mittajärjestelmä täytyi lähteä kehittämään alusta mittalaitetta lukuun ottamatta. Ulkoiset tekijät, kuten kosteus ja epäpuhtaudet toivat haasteen mittajärjestelmän kehittämiseen. Oulun yliopiston mikroelektronikan laboratorioissa ei ollut välineitä valmiina järjestelmää varten, joten ne piti hankkia. Myös rajallinen budjetti asetti haasteen järjestelmän kehittämiseksi. Laite oli Olfactomicsin prototyyppi ja uuden sukupolven laite olisi voinut tuottaa erottelukykyisemmät vasteet mittauksista.

Mittalaitte oli erittäin herkkä, joten jo pienet pitoisuudet kemikaalia ilmassa aiheuttivat vasteen mittauksiin. Tästä syystä kemikaaleja täytyi kyetä tuottamaan tarpeeksi pieni, ppb-luokassa oleva konsentraatio sensorille. Monia vaihtoehtoja harkittiin, kuten diffuusio- ja permeaatioputkia. Niiden avulla konsentraatiot olisi pystytty laskemaan mitattaville aineille. Ne olisivat kuitenkin vaatineet kalibraattorin ja olivat hinnaltaan kalliita. Tästä syystä päädyttiin käyttämään edullisempaa ratkaisua, lasivialleja ja silikoniseptumia. Näiden avulla mittaukset saatiin tehtyä, joten valinta oli onnistunut, mutta jatkokehittävää kuitenkin jäi. Konsentraatioiden tuntemisen kautta haihdutusajat tietyille aineelle olisi voitu optimoida ja siten saada optimaalisempi vaste.

Homeen kasvatus onnistui hyvin. THL tarjosi hometta työhön käytettäväksi ja sitä oli helppo siirtää kipsilevylle kasvamaan. Aikataulu onnistui, koska home sai riittävän pitkän kasvuajan ja levisi hyvin koko kipsilevyn alalle. Sen mittaustulos oli yllättävän positiivinen, kun ottaa huomioon suhteellisen ilmankosteuden joka anturilla mittaushetkellä vallitsi. Puhdasviljelmä ei sen sijaan antanut kovin selkeää vastetta. Ehkä syy oli siinä, että home ei mittaushetkellä tuottanut toksineja kasvuvaiheesta tai -olosuhteista johtuen. Kosteudenhallinta ja mittausjärjestelmä vaatisivat jatkokehitystä.

Työ ei tuottanut kaikilta osin haluttua lopputulosta. Eryityisesti MVOC-mittauksissa esiintyvien epävarmuuksien takia homemittauksen ja MVOC-tulosten vertailu ei tuottanut

toivottua tulosta. Vertailu toteutettiin työssä silmämääräisesti. Spektrikuvan monimutkaisuudesta ja kolmiulotteisuudesta johtuen automatisoitu analyysi olisi vaatinut suuremman työn kuin mitä yhden opinnäytetyön kokonaisuus pitää sisällään. Lisäksi mittaustuloksia olisi pitänyt olla erittäin suuri määrä.

Homeinen kipsilevy kuitenkin tuotti aivan omanlaisensa vasteen, joten tämän työn perusteella olisi mielekästä jatkaa sovelluksen jatkokehittämistä. Myös kirjallinen analyysi paljasti, että joillakin homeilla on merkkiaineita tai tyypillinen MVOC-profiili, joista ne pystytään tunnistamaan. Näiden mittaustulosten pohjalta voidaan sanoa alustavasti, että DMS pystyy tunnistamaan aktiivisen mikrobikasvuston kipsilevyiltä.

Jos DMS-sensorilla haluttaisiin mitata homeita rakennuksista, täytyisi näytteistystä parantaa. Sensori kannattaisi päivittää uudemman sukupolven vastaavaan, jolloin epäpuhtauksista päästäisiin eroon. Tässä tutkielmassa rakennettiin mittajärjestelmä itse. Olisi järkevää käyttää laboratoriota ja välineistöä, mitkä ovat tarkoitettu kaasujen mittaukseen. Sovelluksen jatkokehityksen kannalta kenttämittaukset esimerkiksi mikrobivaurioituneissa rakennuksissa voisivat tuottaa mielenkiintoista lisäarvoa.

8 YHTEENVETO

Tässä diplomityössä tutkittiin, soveltuuko ioniliikkuvuusspektrometria mahdollisten rakenteissa kasvavien homeiden tunnistukseen mittaamalla sisäilmaa. Tutkimusten mukaan on olemassa näyttöä, että homeille altistuminen nostaa hengityssairauksille sairastumisen riskiä, jonka takia on tärkeää havaita mahdolliset epäpuhtaudet sisäilmasta.

Tutkielmassa kehitettiin ja testattiin mittausjärjestelmä, jolla aktiivinen homekasvusto voitaisiin tunnistaa mittaamalla sisäilmaa. Työssä hyödynnettiin differentiaalista ioniliikkuvuusspektrometriä ja testattiin sen käyttöä sisäilma-anturina. Anturin teoriaa käytiin läpi sähkötekniikan ja elektroniikan näkökulmasta.

Työssä tutkittiin kirjallisuutta ja pyrittiin löytämään homeiden aineenvaihduntatuotteista eli mikrobiperäisistä haihtuvista orgaanisista yhdisteistä sellaisia yhdisteitä tai niiden kombinaatioita, joiden avulla homeita voitaisiin tunnistaa mittaamalla ilmasta. Työssä keskityttiin *Stachybotrys chartarum*in tutkimiseen. Sille useimmin tutkimuksissa havaitut toissijaiset aineenvaihduntatuotteet ovat seuraavat: anisoli, 2-metyyli-1-propanoli, 3-oktanoni, 2-butanoli, 3-metyylianisoli, dimetyylidisulfidi, 1-Butanoli, 1-okteeni-3-oli, 3-oktanoli, 3-metyyli ja 1-butanoli. Niistä anisoli ja dimetyylidisulfidi ovat spesifejä *S. chartarum*ille ja 2-metyyli-1-propanoli, 3-oktanoni, 1-okteeni-3-oli ovat merkkiaineita monelle eri homeelle. Lisäksi löytyi myös muita aineita, joiden avulla eri homeita voisi tunnistaa.

Työssä testattiin Olfactomics Oy:n kehittämää ASAGAM DMS-anturin ja työssä kehitetyn mittasysteemin kykyä tunnistaa edeltävät kemikaalit. Lisäksi työssä kasvatettiin *S. chartarum*ia kipsilevyllä, minkä avulla pyrittiin simuloimaan homekasvustoa rakennuksen rakenteissa. Sen tuottamia aineenvaihduntatuotteita mitattiin anturilla ja tuloksia verrattiin MVOC-mittauksiin. Tulosten silmämääräinen analyysi ei löytänyt yhteyttä niiden välille. Tämä saattoi johtua siitä, että home tuotti eri aineenvaihduntatuotteita kuin kirjallisuudesta ilmeni. Homemittauksessa kosteus oli myös korkea DMS-laitteelle, millä saattoi olla vaikutusta mittatuloksiin. Home tuotti kuitenkin täysin erilaisen vasteen, kuin pelkkä kipsilevy, joten anturi kykeni tunnistamaan homekasvuston.

Työ luo hyvän pohjan ioniliikkuvuusspektrometrian käytön jatkokehittämiselle homeen tunnistukseen.

9 LÄHDELUETTELO

- [1] WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants (2010). World Health Organization.
- [2] Tiebe C, Miessner H, Koch B, Hübert T. (2009) Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) by ion-mobility spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, s. 2313–2323
- [3] Korpi A, Pasanen A-, Viitanen H. (1998) Volatile metabolites of *Serpula lacrymans*, *Coniophora puteana*, *Poria placenta*, *Stachybotrys chartarum* and *Chaetomium globosum*. *Build Environ*, s. 205–211
- [4] Mason S, Cortes D, Horner WE. (2010) Detection of gaseous effluents and by-products of fungal growth that affect environments. *HVAC R Res*, s. 109–121
- [5] Betancourt DA, Krebs K, Moore SA, Martin SM. (2013) Microbial volatile organic compound emissions from *Stachybotrys chartarum* growing on gypsum wallboard and ceiling tile. *BMC Microbiol*.
- [6] Peccia J, Haverinen-Shaughnessy U, Täubel M, Gentner DR, Shaughnessy R. (2021) Practitioner-driven research for improving the outcomes of mold inspection and remediation. *Sci Total Environ*.
- [7] Tiebe C, Hübert T, Koch B, Ritter U, Stephan I. (2010) Investigation of gaseous metabolites from moulds by Ion Mobility Spectrometry (IMS) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). *Int J Ion Mobil Spectrom*, s. 17–24
- [8] Fraden J. (2016) *Handbook of modern sensors : physics, designs and applications*. Fifth edition, 758 s.
- [9] Yinon J. (2007) *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*. Amsterdam: Elsevier Science, 440 s.
- [10] Shvartsburg AA. (2009) Differential ion mobility spectrometry: nonlinear ion transport and fundamentals of FAIMS, 332 s.
- [11] Kolakowski BM, Mester Z. (2007) Review of applications of high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) and differential mobility spectrometry (DMS). *Analyst*, s. 842–864
- [12] Buryakov IA, Krylov EV, Nazarov EG, Rasulev UK. (1993) A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field. *Int J Mass Spectrom Ion Proces*.
- [13] Canterbury JD, Gladden J, Buck L, Olund R, MacCoss MJ. (2010) A high voltage asymmetric waveform generator for FAIMS. *J Am Soc Mass Spectrom*, Vol 21
- [14] Krylov EV, Coy SL, Vandermeij J, Schneider BB, Covey TR, Nazarov EG. (2010) Selection and generation of waveforms for differential mobility spectrometry. *Rev Sci Instrum*, Vol 81
- [15] Micheluz A, Manente S, Rovea M, Slanzi D, Varese GC, Ravagnan G, et al. (2016) Detection of volatile metabolites of moulds isolated from a contaminated library. *J Microbiol Methods*, s. 34–41
- [16] Matysik S, Herbarth O, Mueller A. (2008) Determination of volatile metabolites originating from mould growth on wall paper and synthetic media. *J Microbiol Methods*, s. 182–187
- [17] Wilkins K, Larsen K, Simkus M. (2000) Volatile metabolites from mold growth on building materials and synthetic media. *Chemosphere*, s. 437–446

- [18] Polizzi V, Adams A, Malysheva SV, De Saeger S, Van Peteghem C, Moretti A, et al. (2012) Identification of volatile markers for indoor fungal growth and chemotaxonomic classification of *Aspergillus* species. *Fungal Biol*, s. 941–953
- [19] Dickoff Mv. (2011) Homekoiran käyttö kiinteistötarkastuksissa. Itä-Suomen yliopisto, Kuopio, 60 s.
- [20] Asumisterveysasetuksen soveltamisohje, Osa IV: Asumisterveysasetus § 20 (2016). Valvira.
- [21] Betancourt DA, Dean TR, Menetrez MY, Moore SA. (2006) Characterization of microbial volatile organic compounds (MVOC) emitted by *stachybotrys chartarum*. Proceedings of the A and WMA Indoor Environmental Quality: Problems, Research and Solutions Conference s. 143-152
- [22] Andersen B, Frisvad JC, Søndergaard I, Rasmussen IS, Larsen LS. (2011) Associations between fungal species and water-damaged building materials. *Appl Environ Microbiol*. s. 4180–4188
- [23] Murtoniemi T. (2003) Microbial growth on plasterboard and spore-induced cytotoxicity and inflammatory responses in vitro. (Väitöskirja) National Public Health Institute, Helsinki. 72 s.
- [24] Betancourt DA, Krebs K, Moore SA, Martin SM. (2013) Microbial volatile organic compound emissions from *Stachybotrys chartarum* growing on gypsum wallboard and ceiling tile. *BMC Microbiol*. s. 143–152
- [25] Bennett JW, Inamdar AA. (2015) Are some fungal volatile organic compounds (VOCs) mycotoxins? *Toxins*, s. 3785–3804.
- [26] Griffith RT, Jayachandran K, Shetty KG, Whitstine W, Furton KG. (2007) Differentiation of toxic molds via headspace SPME-GC/MS and canine detection. *Sensors*, s. 1496–1508.
- [27] Schleibinger H, Laussmann D, Bornehag C-, Eis D, Rueden H. (2008) Microbial volatile organic compounds in the air of moldy and mold-free indoor environments. *Indoor Air*. s. 113–124.
- [28] Lewinska AM, Hoof JB, Peuhkuri RH, Rode C, Lilje O, Foley M, et al. (2016) Visualization of the structural changes in plywood and gypsum board during the growth of *Chaetomium globosum* and *Stachybotrys chartarum*. *J Microbiol Methods*, s. 28–38.

10 LIITTELUETTELO

Liite 1 Matlab-skripti

Liite 1 Matlab-skripti

```

mvoc = '2-metyyli-1-propanoli' %Path for measurement
s = '.json';
tyhja = '_base.json';

close all

%Read the measurement file as a json
meas = append(mvoc, s);
val_meas = jsondecode(fileread(meas));
i_positive_meas = val_meas.MeasurementData.IntensityTop;
i_negative_meas = val_meas.MeasurementData.IntensityBottom;
meas_humidity = string(val_meas.SystemData.Sample.Humidity.Avg)

%Read the clean or 0-measurement file as a json
clean = append(mvoc, tyhja);
val_clean = jsondecode(fileread(clean));
i_positive_clean = val_clean.MeasurementData.IntensityTop;
i_negative_clean = val_clean.MeasurementData.IntensityBottom;
clean_humidity = string(val_clean.SystemData.Sample.Humidity.Avg)

%Measurement values
Usv_start = 200;
Usv_stop = 800;
Usv_steps = 80;
Usv_step = (Usv_stop - Usv_start) / Usv_steps;

Ucv_start = -3.5;
Ucv_stop = 13;
Ucv_steps = 200;
Ucv_step = (Ucv_stop - Ucv_start) / Ucv_steps;

%Generate a matrix from the lists
i_positive_meas = reshape(i_positive_meas, [Ucv_steps, Usv_steps]);
i_negative_meas = 1 - reshape(i_negative_meas, [Ucv_steps, Usv_steps]);

i_positive_clean = reshape(i_positive_clean, [Ucv_steps, Usv_steps]);
i_negative_clean = 1 - reshape(i_negative_clean, [Ucv_steps, Usv_steps]);

%Change negative values to positive
i_positive_meas = abs(i_positive_meas);
i_negative_meas = abs(i_negative_meas);

i_positive_clean = abs(i_positive_clean);
i_negative_clean = abs(i_negative_clean);

offset = 0.1;

>Delete offsets
i_positive_meas = i_positive_meas - offset - min(i_positive_meas);
i_negative_meas = i_negative_meas - offset - min(i_negative_meas);

i_positive_clean = i_positive_clean - offset - min(i_positive_clean);
i_negative_clean = i_negative_clean - offset - min(i_negative_clean);

%Smoothing filtering

```

```

h = fspecial('gaussian');
i_positive_meas = filter2(h, i_positive_meas);
i_negative_meas = filter2(h, i_negative_meas);

i_positive_clean = filter2(h, i_positive_clean);
i_negative_clean = filter2(h, i_negative_clean);

%Substarct base from the measurement
i_top_result = i_positive_meas - i_positive_clean;
i_bottom_result = i_negative_meas - i_negative_clean;

font = 16;

%3d plot clean/base/zero measurement
figure(1);
subplot(1,2,1);
s = mesh(i_positive_clean);
s.FaceColor = 'flat';
set(gca, 'ZScale', 'log');
set(gca, 'FontName', 'New Times Roman');
set(gca, 'FontSize', font);
colormap(winter);
set(gca, 'colorscale', 'log');
zlim([-1, 100]);
set(gca, 'YTick', [0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200] );
set(gca, 'YTickLabel', [linspace(Ucv_start, Ucv_stop, 11)] );
set(gca, 'XTick', [0 20 40 60 80] );
set(gca, 'XTickLabel', [linspace(Usv_start, Usv_stop, 5)] );
ylabel("Kompensaatiojännite (Ucv)");
xlabel("Separaatiojännite (pA)");
zlabel("Ionivirta (pA)");
view([0 90]);
title(append(mvoc, " +, 0-arvo"))
hcb = colorbar;

subplot(1,2,2);
s = mesh(i_negative_clean);
s.FaceColor = 'flat';
set(gca, 'ZScale', 'log');
colormap(winter);
set(gca, 'colorscale', 'log');
set(gca, 'FontName', 'New Times Roman');
set(gca, 'FontSize', font);
zlim([-1, 100]);
set(gca, 'YTick', [0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200] );
set(gca, 'YTickLabel', [linspace(Ucv_start, Ucv_stop, 11)] );
set(gca, 'XTick', [0 20 40 60 80] );
set(gca, 'XTickLabel', [linspace(Usv_start, Usv_stop, 5)] );
ylabel("Kompensaatiojännite (Ucv)");
xlabel("Separaatiojännite (pA)");
zlabel("Ionivirta (pA)");
view([0 90]);
title(append(mvoc, " -, 0-arvo"));
hcb = colorbar;

%3d plot measurement
figure(2);
subplot(1,2,1);
s = mesh(i_positive_meas);

```

```

s.FaceColor = 'flat';
% set(gca, 'ZScale', 'log');
colormap(winter);
set(gca, 'colorscale', 'log');
set(gca, 'FontName', 'New Times Roman');
set(gca, 'FontSize', font);
set(gca, 'YTick', [0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200] );
set(gca, 'YTickLabel', [linspace(Ucv_start, Ucv_stop, 11)] );
set(gca, 'XTick', [0 20 40 60 80] );
set(gca, 'XTickLabel', [linspace(Usv_start, Usv_stop, 5)] );
ylabel("Kompensaatiojännite (Ucv)");
xlabel("Separaatiojännite (Usv)");
zlabel("Ionivirta (pA)");
zlim([-1, 100]);
view([0 90]);
title(append(mvoc, " +"));
hcb = colorbar;

subplot(1,2,2);
s = mesh(i_negative_meas);
s.FaceColor = 'flat';
% set(gca, 'ZScale', 'log');
colormap(winter)
set(gca, 'colorscale', 'log');
set(gca, 'FontName', 'New Times Roman');
set(gca, 'FontSize', font);
set(gca, 'YTick', [0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200] );
set(gca, 'YTickLabel', [linspace(Ucv_start, Ucv_stop, 11)] );
set(gca, 'XTick', [0 20 40 60 80] );
set(gca, 'XTickLabel', [linspace(Usv_start, Usv_stop, 5)] );
ylabel("Kompensaatiojännite (Ucv)");
xlabel("Separaatiojännite (Usv)");
zlabel("Ionivirta (pA)");
zlim([-1, 100]);
view([0 90]);
title(append(mvoc, " -"));
hcb = colorbar;

%Plot mvoc-base subtraction
figure(3);
subplot(1,2,1);
s = mesh(i_top_result);
s.FaceColor = 'flat';
caxis([-1 3]);
% set(gca, 'ZScale', 'log');
% colormap(winter);
view([0 90]);
set(gca, 'FontName', 'New Times Roman');
set(gca, 'FontSize', font);
title(append(mvoc, " +"));
set(gca, 'YTick', [0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200] );
set(gca, 'YTickLabel', [linspace(Ucv_start, Ucv_stop, 11)] );
set(gca, 'XTick', [0 20 40 60 80] );
set(gca, 'XTickLabel', [linspace(Usv_start, Usv_stop, 5)] );
ylabel("Kompensaatiojännite (Ucv)");
xlabel("Separaatiojännite (Usv)");
zlabel("Ionivirta (pA)");
hcb = colorbar;
hcb.Title.String = ("Ionivirran muutos (pA)");

```

```
subplot(1,2,2);
s = mesh(i_bottom_result);
s.FaceColor = 'flat';
caxis([-1 3]);
% set(gca, 'ZScale', 'log');
colormap(jet);
view([0 90]);
set(gca, 'FontName', 'New Times Roman');
set(gca, 'FontSize', font);
title(append(mvoc, " -"));
set(gca, 'YTick', [0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200] );
set(gca, 'YTickLabel', [linspace(Ucv_start, Ucv_stop, 11)] );
set(gca, 'XTick', [0 20 40 60 80] );
set(gca, 'XTickLabel', [linspace(Usv_start, Usv_stop, 5)] );
ylabel("Kompensaatiojännite (Ucv)");
xlabel("Separaatiojännite (Usv)");
zlabel("Ionivirta (pA)");
hcb = colorbar;
hcb.Title.String = ("Ionivirran muutos (pA)");
```