



MATINE-projekti

Biohajoava kemiallisten ja biologisten taisteluaineiden tuhoamismenetelmä

Toteuttaja: VERIFIN / Helsingin yliopisto

Myönnetty rahoitus: 86773 €

Tutkimusjohtaja: Prof. Paula Vanninen

Ullastiina Hakala

18.11.2015

VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

VERIFIN/ Ullastiina Hakala/
Biohajoava kemiallisten ja biologisten
taisteluaineiden tuhoamismenetelmä (J181)

www.helsinki.fi/verifin

19.11.2015

1



Sisältö

- Kemialliset aseet ja dekontaminaatio
- Projektin tavoitteet
- Ioninesteet
- Käytetyt materiaalit ja menetelmät
- Tulokset 2014 & 2015
 - VX ja sariini
 - Sinappikaasu
 - Yhteenveto



Kemialliset aseet

vammauttava, vaurioittava tai tappava yhdiste

- Hermokaasut (tabuuni, sariini, somaani ja VX-kaasu) ja syövyttävät aineet (sinappikaasut, levisiitit)
- 1. maailman sodassa laajamittainen käyttö (kloorikaasu ja sinappikaasu)
- 1980-luvulla Irak käytti VX-hermokaasua Irania ja Irakin kurdeja vastaan
- 1995 käytettiin sariinia terrori-iskussa Tokion metrossa
- Elokuussa 2013 käytettiin sariinia Syyriassa



The Sarin Gas Attack on March 20, 1995, on the Tokyo subway





Kemiallisten aseiden dekontaminaatio

- Voidaan jakaa:
 - Fysikaaliseen
 - Mekaaninen poisto, hierominen, peseminen, huuhtelu
 - Lämmön, säteilyn tai paineen avulla
 - Biologiseen
 - Entsyymien tai synteettisten bakteerien avulla
 - Kemialliseen
 - Kemiallisten prosessien avulla (hydrolyysi, hapetus)
 - Dekontaminaatioliuokset

Ihmiset



Kalusto



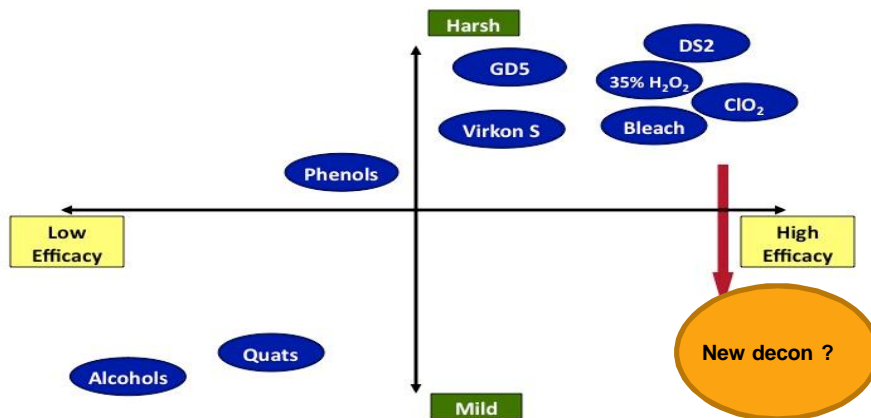
Rakennukset ja maasto





Dekontaminaatioliuokset

perustuvat yleensä emäksisiin ja/tai hapettaviin nesteisiin



Decon	Type	Components
BX24 Italian Christianini	Ox. Aq. Sol	- Sodium dichloroisocyanurate , Phosphates, surfactants and complexes, stabilizers, silicates, water ~95-99%
GD-5 OWR Germany	Basic Org. Sol.	- 2-aminoethanol, Benzyl alcohol, Octanol, Isopropanol, KOH - Dehypon LS 54, Eumulgin 286, Polydiol, Surfino 104
GDS-2000 Kärcher Fut. Tech.	Basic Org. Sol.	- 2-aminobutanol sodium salt, diethylenetriamine - Butanol, 2-aminoethanol
CASCAD SDF Allen-Vanguard	Aq. Foam	- Decontamination: GP2100 (dichloroisocyanuric acid sodium salt , borates, carbonates) - Surfactant, foaming agent: GCE2000 (alcohols, sulfonates), organic co-solvent:GPX, water 80%
E-2000 Finnish Army	Ox. Aq. Sol	- NaOCl or Ca(OCl)₂ , CaCl ₂ , Talc, Teepol - Xylene , water
Decon Green US Army	Ox. Org. Sol.	- Propylene carbonate 60%, hydrogen peroxide aq 10% - Triton X-100 10%, carbonates, K ₂ MoO ₄

2014-2020

Decontamination of CBRN Terror & Hazmat Incidents: Industry, Technologies & Global Market

CBRN market 2013 ~6 Bill. \$

(Smartphone market ~150 Bill. \$)



Biodecon-projektin tavoitteet

Tausta: Suojelujoukkojen modernisointihanke, jossa maavoimille kehitetään uusi dekontaminaatiomenetelmä: täyttää uudet 2020-luvun suoritevaatimukset, mukaan lukien ympäristön suojeluvaatimukset.

- Pää tavoitteena on kehittää:
 - **Ympäristöystävällinen** taisteluaineita liuottava puhdistusmenetelmä
 - Reaktiotuotteet olisivat mahdollisimman **myrkyttömiä**/vähän haitallisia (ei jätteitä)
- Tuhoamismenetelmän tulisi olla myös:
 - Käytettävissä sekä **kylmissä** että kuumissa olosuhteissa (sopivat termiset ominaisuudet)
 - Sopiva jo olemassa oleviin **levitystekniikoihin** (sopiva viskositeetti, esim. MAVA-ruisku)
 - **Pinnoilla** hyvin toimiva (sopiva viskositeetti, riittävä vaikutusaika, levittyvä ja tunkeutuva)
 - Laitteistoja sekä pintoja mahdollisimman **vähän ruostuttava ja vahingoittava**
 - **Edullinen** valmistaa ja sopiva suuriin (teollisiin) mittakaavoihin (säilyvyys, kuljetus, varastointi)
 - **Sama** liuos kemiallisiin ja biologisiin aineisiin (toimii mahdollisimman monelle aineelle)



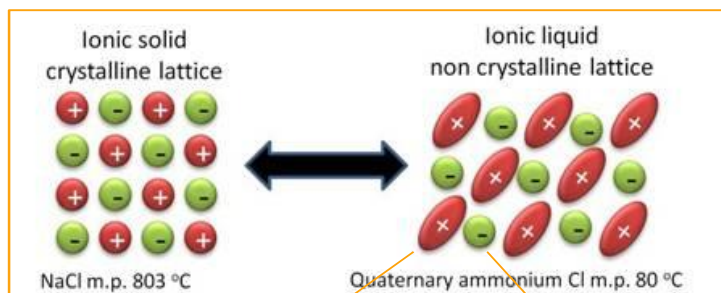
Ionineste:

Suolayhdiste, jolla on alhainen sulamispiste

- Tunnettu 100 vuotta, 1995 tutkimus laajeni (2013 n. 5500/1200 tieteellistä julkaisua/patenttia)

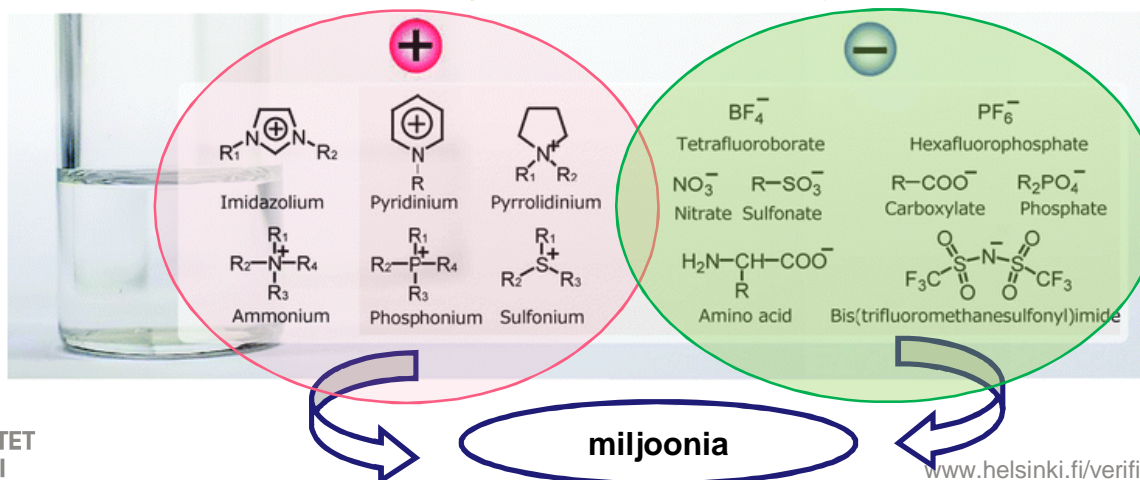
NaCl

- Anionit ja kationit ovat pieniä
- Tiiviisti pakkautuneet, kiteinen hila
- Sulamispiste n. 800 °C



• Ioninesteissä

- Anionit ja kationit voivat olla suuria ja epäsymmetrisiä
- Eivät pakkaudu ja liikkuvat toistensa ympärillä
- Nesteitä alle 100 °C ja usein alle 25 °C:ssa



VERIFIN

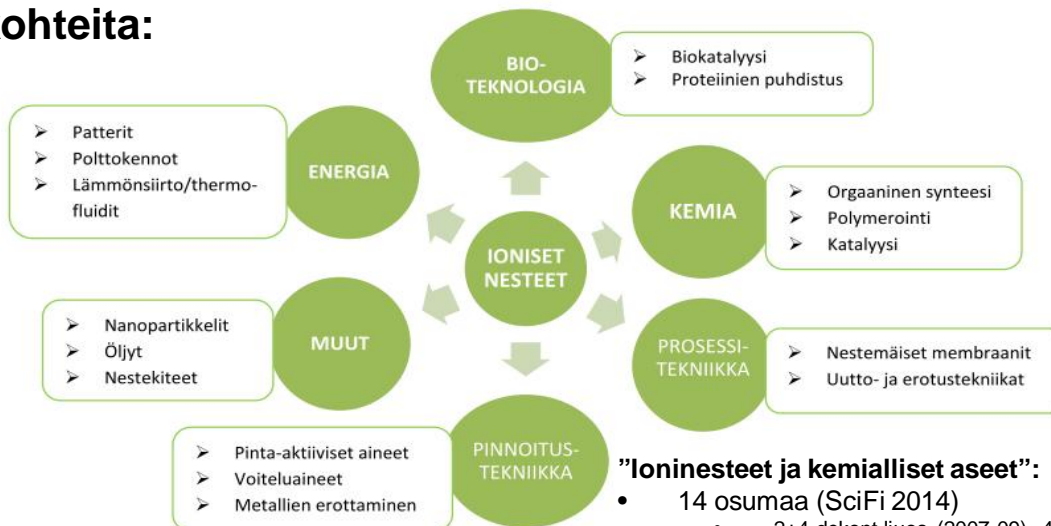
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



Ioninesteet: etuja

- + Ominaisuudet helposti säädettäviä
 - Mm. vesiliukoisuutta, sulamispistettä, viskositeettiä, tiheyttä ja biohajoavuutta voidaan säädellä eri anioneilla ja/tai kationeilla
- + Ainutlaatuiset liuotus ominaisuudet
 - Liuottavat erilaisia orgaanisia, epäorgaanisia ja polymeerisiä yhdisteitä
- + Turvallisia
 - Eivät haihdu ja syty (lähes olematon höyrynpaine)
- + Johtavat sähköä (elektrolyytti)
- + Omaavat laajan lämpötila-alueen jossa ovat nesteitä (-96 - 200 °C)
- **Mutta** voivat olla kalliita, viskooseja, vaikeasti saatavia, työläitä tehdä, (toksisuus?)

Käyttökohteita:



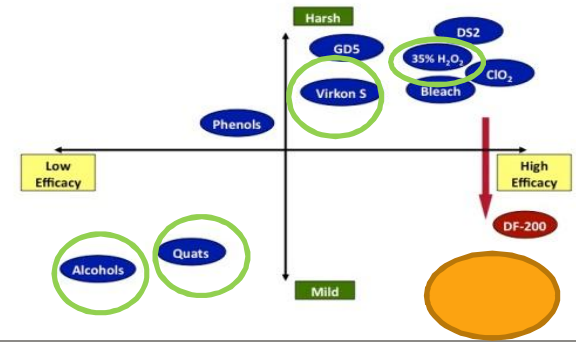
"Ioninesteet ja kemialliset aheet":

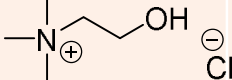
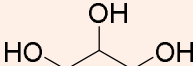
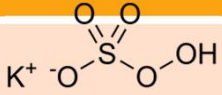
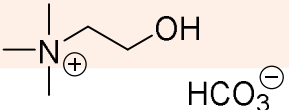
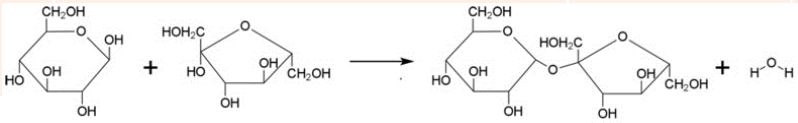
- 14 osumaa (SciFi 2014)
 - 2+4 dekont.liuos (2007-09), 4 filmi, geeli, barrieri (2010-12), 3 sensorina (2010-12), 1 patenttihaku (2012)



Materiaalit – Eutektiset seokset:

Ionineste – alkoholi – vesi



Ionineste	Alkoholi	Vesi	Hapetin
Koliinikloridi (ChCl) +Halpa, myrkytön, biohajoava +Tuotetaan miljoonia tonneja vuodessa (kanan ruuan lisäaine) +Liuotinominaisuudet ⇒ Sopiva suuren mittakaavan kaupallisiin sovelluksiin 	Glyseroli (Gly) +Toimii vetysidoksen luovuttajana +Termiset ominaisuudet (alhainen jäätymispiste), viskositeetti +Liuotinominaisuudet 	Liuotin, viskositeetin säätö	Oksoni  kaliumperoksimonosulfaatti + Tehokas, paljon käytetty hapetin (Virkon S desinfiointiaine, K-Raudasta) -Suuri moolimassa, niukkaliukoinen, kallis ja suht. lyhyt säilyvyys
Koliinibikarbonaattiin (ChBc) Kloori ympäristölle? korroosiota? +Bc toimii puskurina, nostaa pH:n +Bc vetyperoksidin aktivaattori, enemmän peroksidi anioneja (-OOH) -Ympäristöystävällisempi?, kalliimpi 	Sokeri +Tuttuja, turvallisia, halpoja +Paljon vaihtoehtoja, glukoosi, fruktoosi, sakkaroosi 	+Tuttuja, turvallisia, halpoja +Paljon vaihtoehtoja, glukoosi, fruktoosi, sakkaroosi +Tuttuja, turvallisia, halpoja +Paljon vaihtoehtoja, glukoosi, fruktoosi, sakkaroosi	Vetyperoksidi +Paljon käytetty, tutkittu, +Ympäristöystävällinen, edullinen +-OOH on hyvä α-nukleofiili P(V)-estereille - Säilyvyys (vesiliuoksessa)?

VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
 HELSINGFORS UNIVERSITET
 UNIVERSITY OF HELSINKI



Menetelmät

- Termiset ominaisuudet
 - Pakastintesti (-20°C)
 - Termogravimetrinen analyysi (TGA)
 - Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC)
 - Toimivuus kylmässä
 - Kertoo käytettävyydestä
- Kemiallisten aineiden hajottaminen ja hajoamistuotteet
 - Ydinmagneettinen resonanssi spektroskopia (NMR)
 - Kaasu- ja nestekromatografia (GC-MS ja LC-MS/MS)
- pH
 - Vaikuttaa hajoamiseen ja hajoamistuotteisiin
 - Kertoo liuoksen korroosiosta eri metalleille
- Viskositeetti,
 - DIN-kuppi viskositeetti
 - Sopivuus laitteisiin, riittävä vaikutusaika
 - ”Pysyy pinnoilla mutta leviää suuttimista”
 - Tarkemmin reometrillä





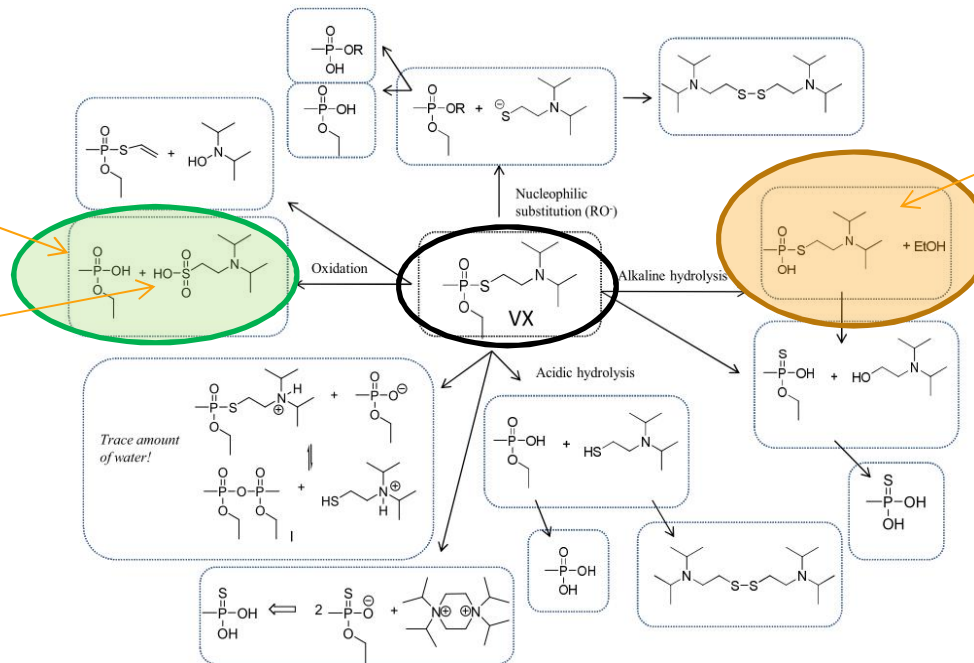
VX-hermokaasu

- VX-hermokaasu (Leathal dose (LD₅₀ (rat oral)): 0,1 mg/kg*)
 - Haastava hajottaa
 - Näkyy hyvin NMR:llä

Ethyl methylphosphonic acid (EMPA)
LD₅₀: 5000 mg/kg*

Diisopropylamino ethane sulfonic acid (DIPAESA)
(Amino ethane sulfonic acid (taurine) LD₅₀: >5000 mg/kg)

Nicotine (LD₅₀: 50 mg/kg)
Chloroform (LD₅₀: 908 mg/kg*)
Table salt (LD₅₀: 3000 mg/kg)



S-2-(N,N-diisopropylaminoethyl) methylphosphonothiolate (EA2192)
LD50: 0,63 mg/kg*

VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



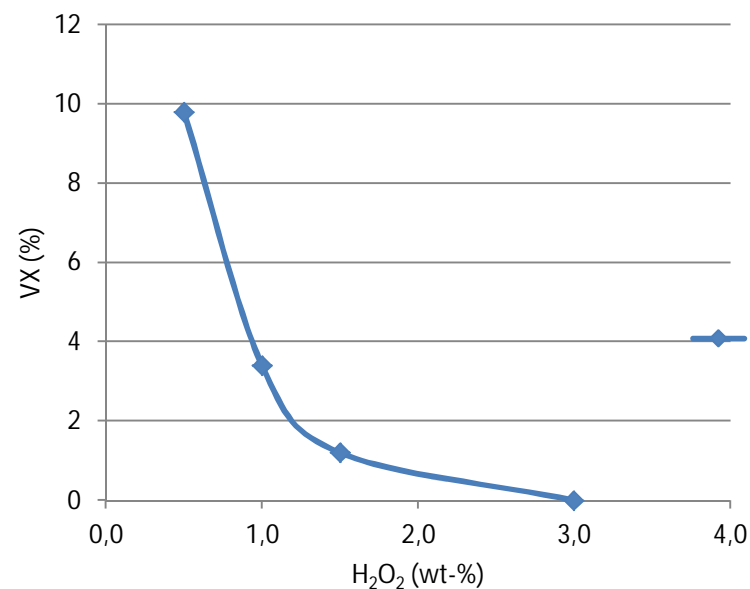
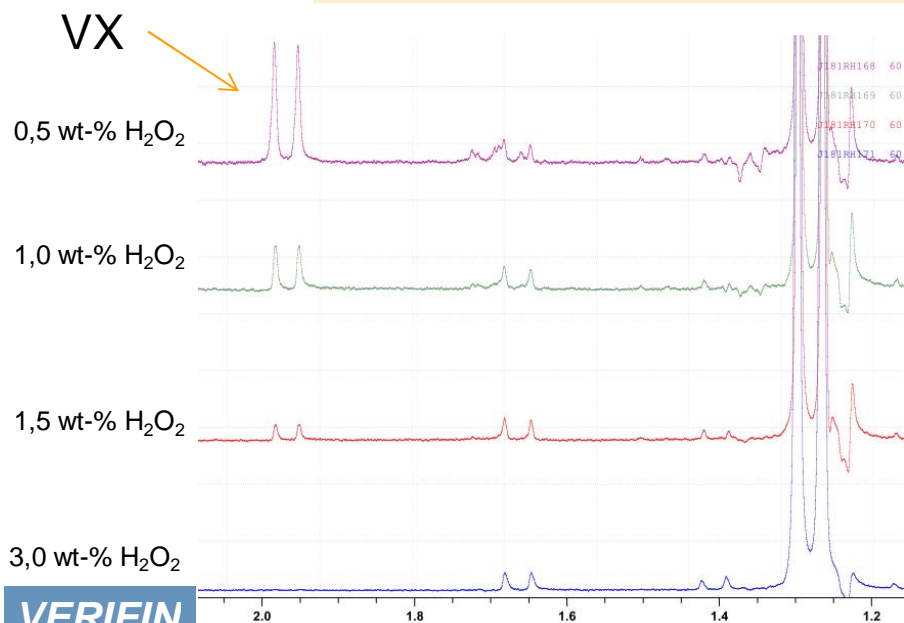
Tutkimusvuosi 2014

- Tutkittiin 74:n eri IL – alkoholi – vesi - hapetin kombinaation ominaisuuksia
- Lupaavimmilla aloitettiin VX:n ja sariinin hajoamiskokeet eri pH arvoissa
- Päädyttiin ChBc-glukoosi-H₂O + HP -menetelmään



Tulokset 2014 - VX:n hajoaminen

Sample	Material	Molar ratio	HP H ₂ O ₂ (wt-%)	VX (%)	Ch-EMPA (%)
Biodeco 60	ChBc/Glu/Water	1:1:10	0,5	9,8	3,5
Biodeco 60	ChBc/Glu/Water	1:1:10	1,0	3,4	2,5
Biodeco 60	ChBc/Glu/Water	1:1:10	1,5	1,2	1,8
Biodeco 60	ChBc/Glu/Water	1:1:10	3,0	0	1,4



VERIFIN

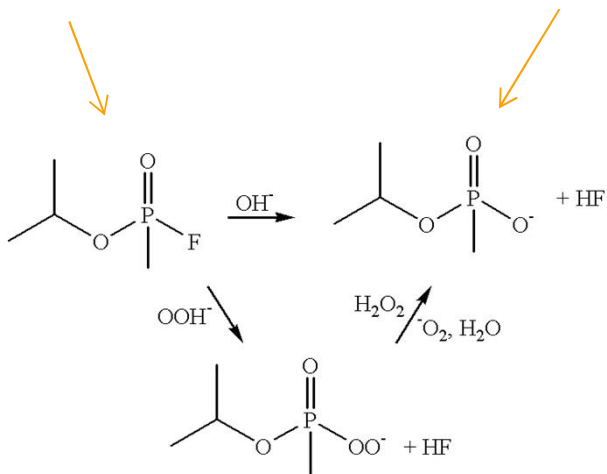
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



Tulokset 2014: - Sariinin (GB) hajoaminen

Sarin
(GB, LD₅₀: 0,55 mg/kg*)

Isopropyl methylphosphonic ac
(IMPA, LD₅₀: 5000 mg/kg*)

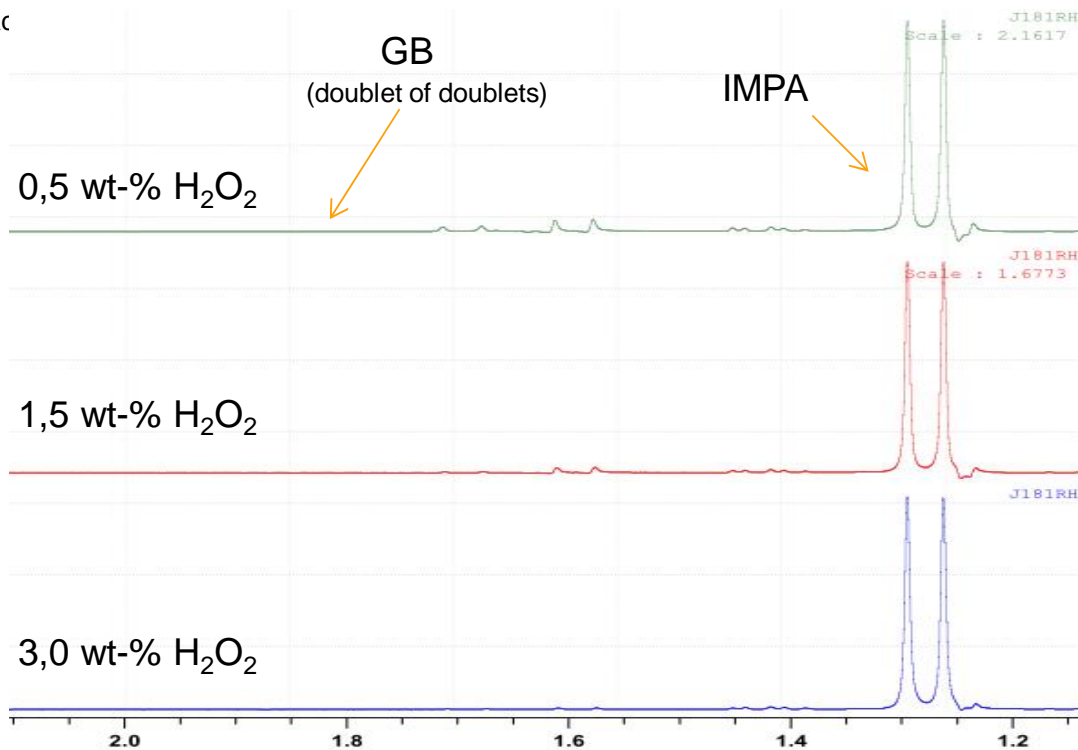


* Munro et al. Environm. Health Persp. 1999, 107, 933.974

VERIFIN

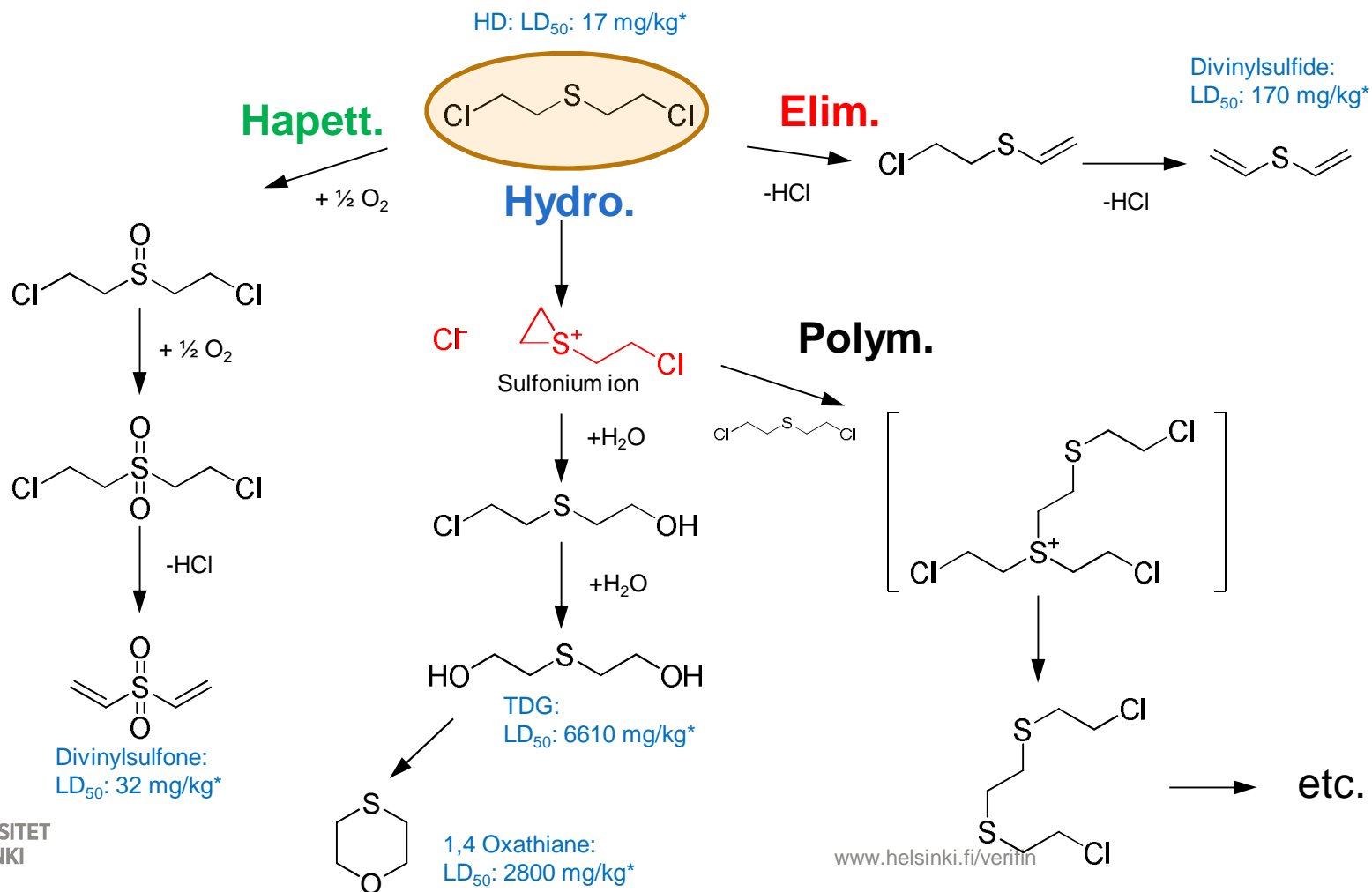
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

ChBc/Glu/Water 1:1:10





Sinappikaasu (HD)

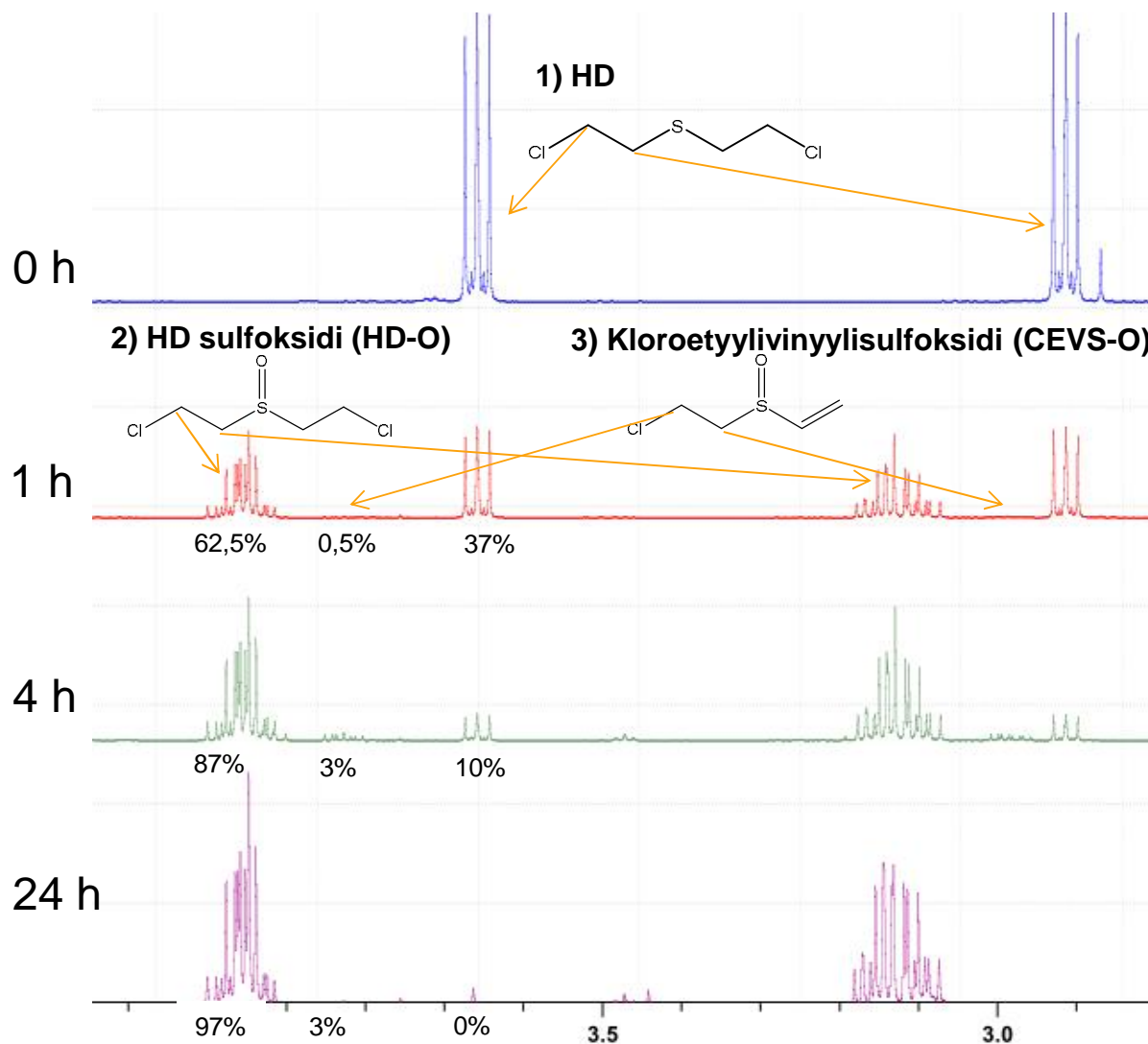


VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



Tulokset 2014 - sinappikaasu (HD)





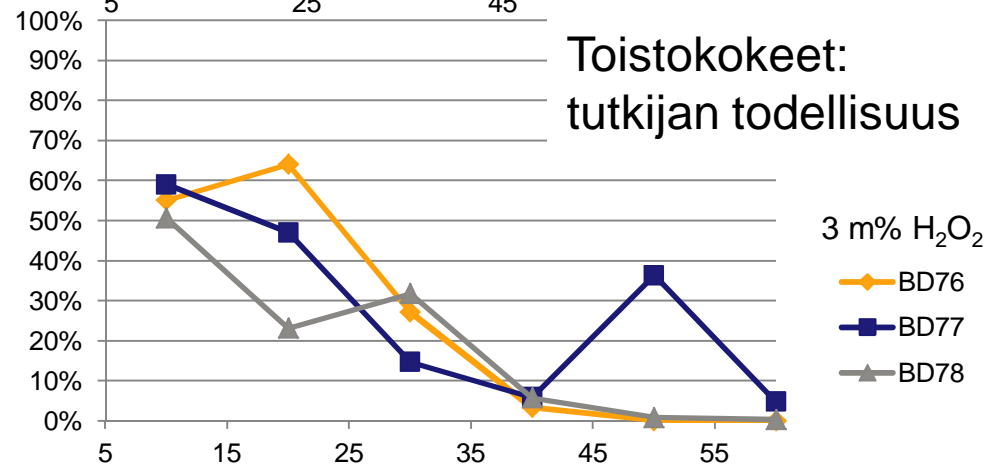
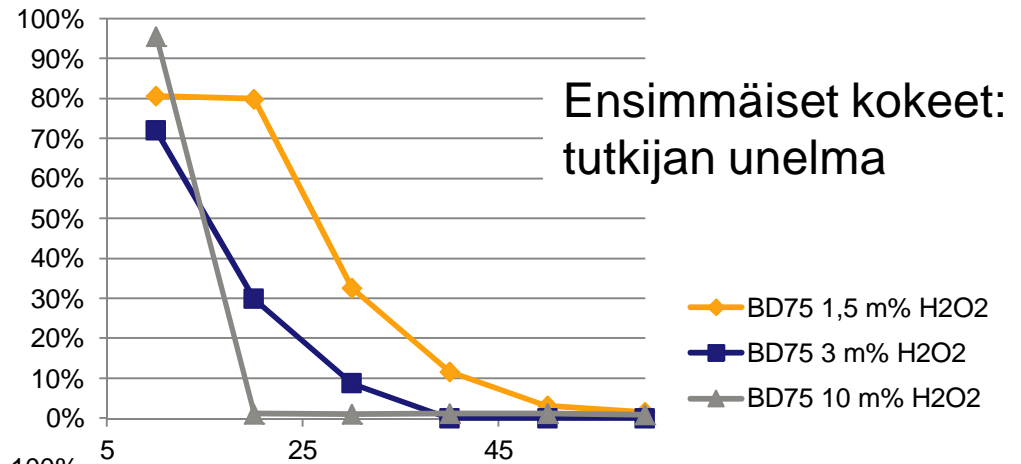
2015 - sinappikaasu

Biodeco60 ei liuota riittävän nopeasti sinappikaasua.



Biodeco	glyseroli	KolBc	H ₂ O
BD75	1	1	10
BD76	2	1	10
BD77	3	1	10
BD78	4	1	10

pH 8,3 - 8,9



VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Jäljellä olevan HD:n määrä ajan funktiona GC-MS:lla mitattuna



2015 - sinappikaasu

- Pääsääntöisesti tunnin reaktioaika riittävä sinappikaasun tuhoamiseen
- Onko oikea koejärjestely?
- Saadaanko tuhottua puolessa tunnissa?



NMR mittaukset & surfaktantin lisäys



Koejärjestely

- 1) Reaktio NMR-putkessa → mittaus → uutto CD_2Cl_2 → mittaus (testattiin myös NMR-putken sekoittajaa ja NMR-mittausta näytteen pyöryksessä)
- 2) HD:tä sisältävään vialiin lisätään BD & hapetin –liuos. Vorteksoidaan n. 10 sek. ja viali laitetaan magneettisekoitukseen. Reaktion jälkeen (30 min ja 60 min) koko reaktioseos siirretään NMR-putkeen, jossa reagoimaton HD uutetaan CD_2Cl_2 :lla *in situ*

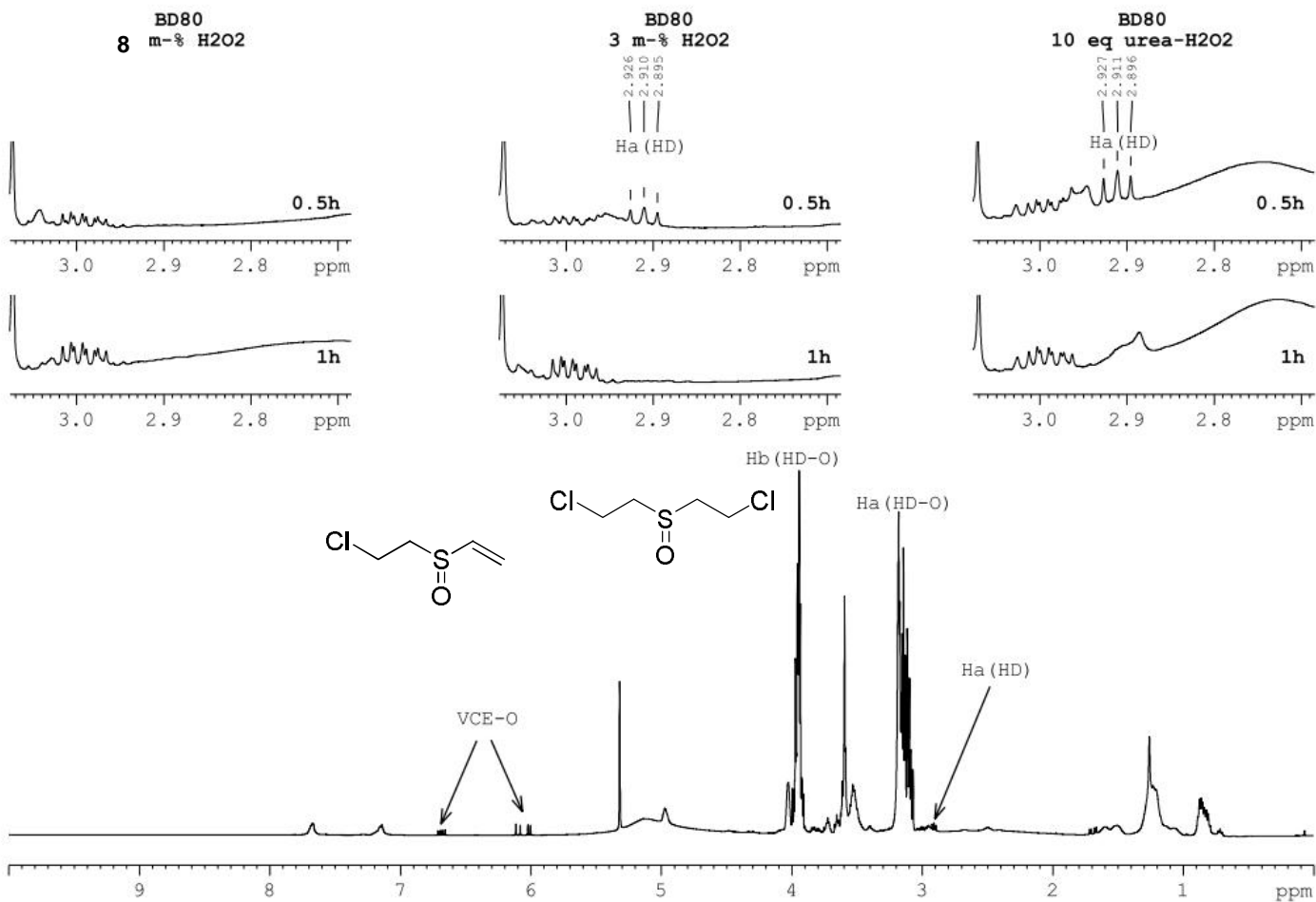
BD80: Gly-KolBc- H_2O 1:1:10 + 4 m% surfaktantti (pH 8.5-9)

VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



2015 - sinappikaasu



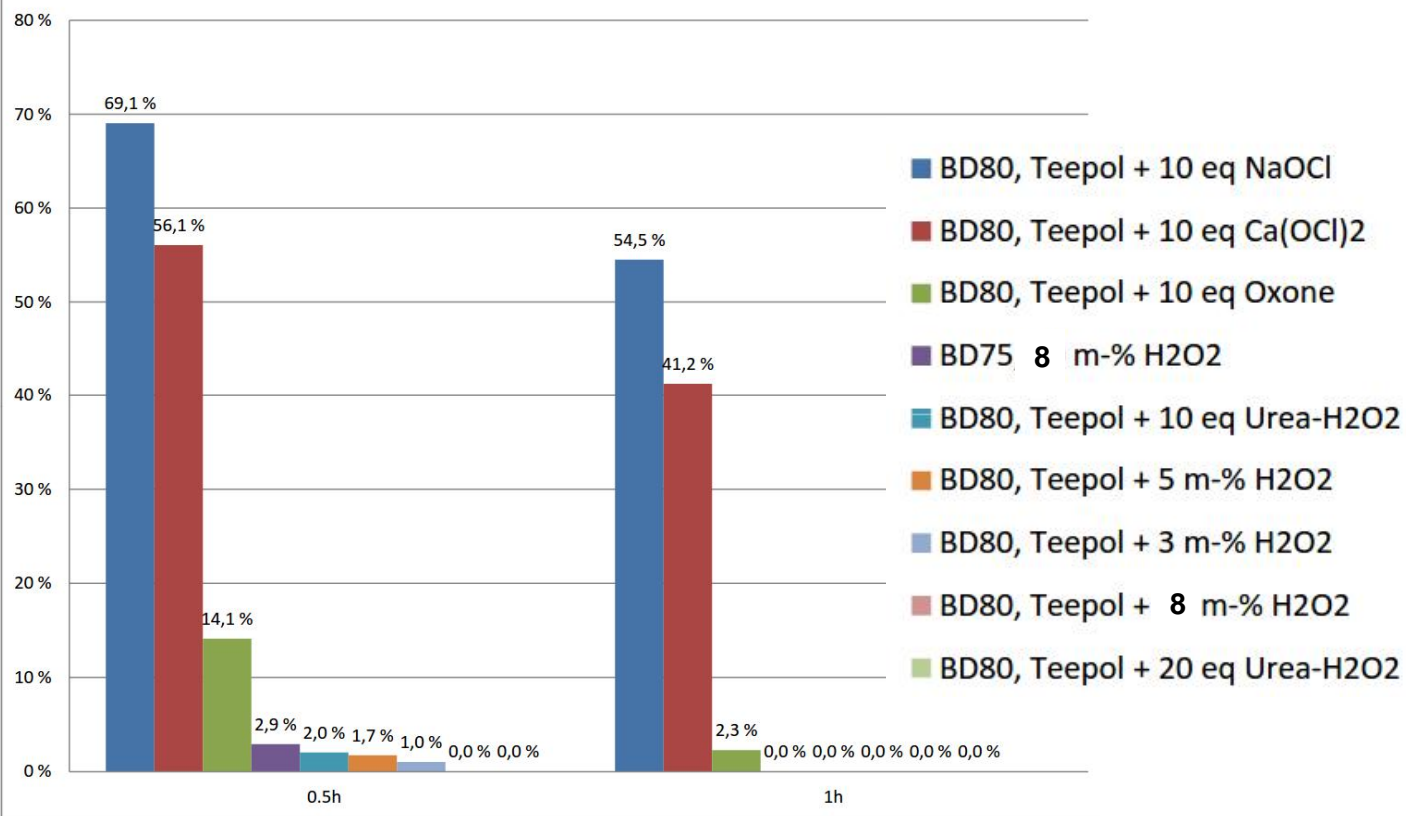
VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERS
UNIVERSITY OF HELSINKI



2015 - sinappikaasu

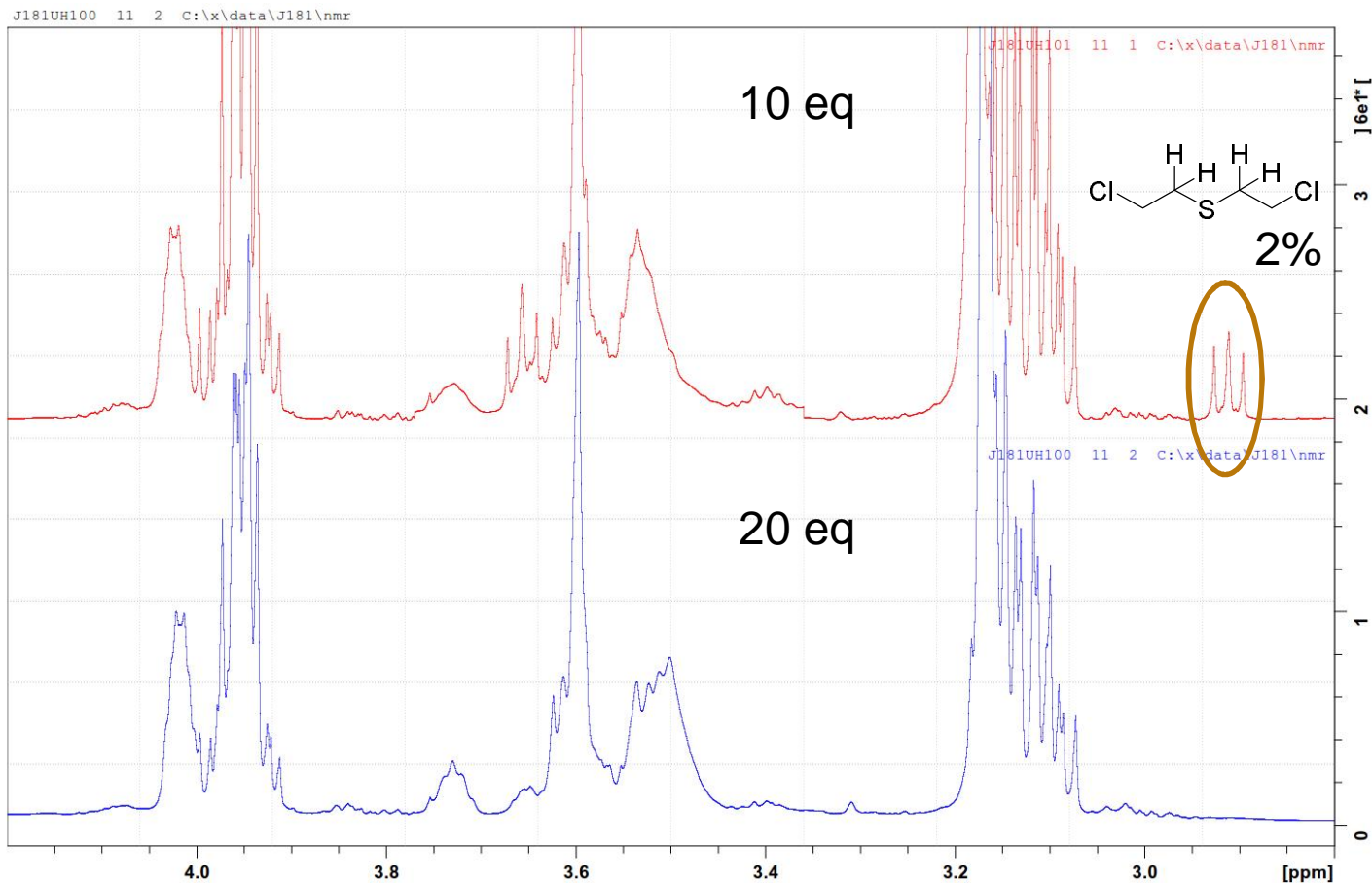
Molar percentage of remaining HD after 0.5h and 1h reaction times (DCM extracts)





2015 - sinappikaasu

Urea-H₂O₂
30 min

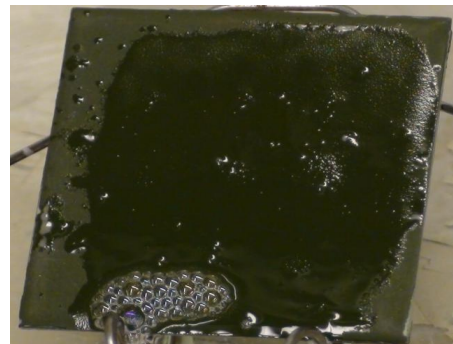
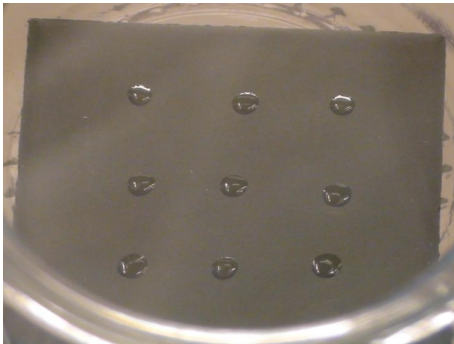


VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



Pintakokeet - PVTUTKL



Kuvat Antti Åhman

Sinappikaasua (9 μ l, n 10 mg) levitettiin maalatulle (polyuretaani) metallilevylle ja annettiin imeytyä 60 min

Vesihuuhtelu

BD80 + 8 m% H_2O_2 huuhtelu, vaikutusaika 60 min



Vesihuuhtelu

- HD:n maaliin imeytynyt osuus (n. 6%) säilyi
- Ratkaistavissa?

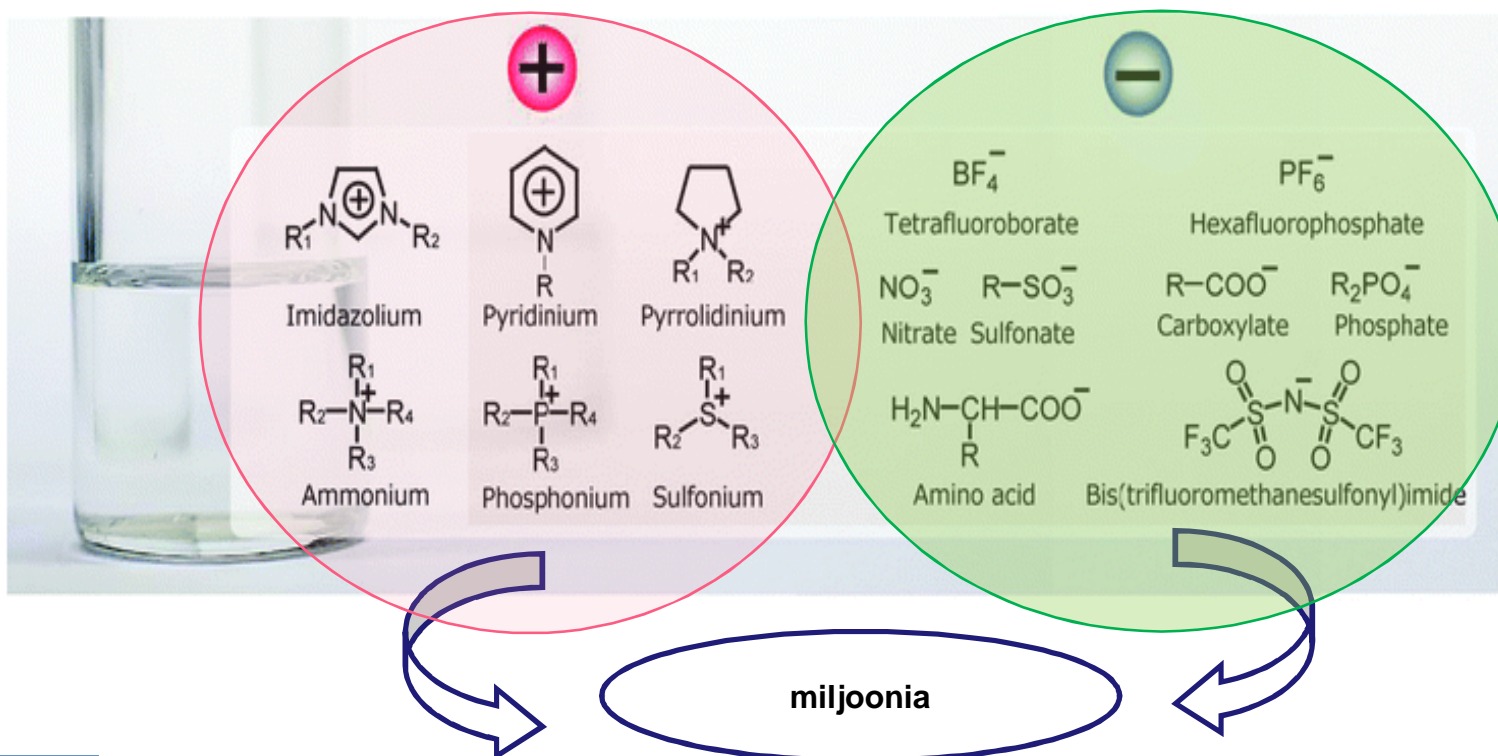
VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



Ionineste:

Suolayhdiste, jolla on alhainen sulamispiste



VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



Yhteenveto

- Tutkittiin 80 eri IL-alkoholi-vesi-hapetin(+surfaktantti) deco-kombinaation ominaisuuksia
- Biodeco80 + 8 m% vetyperoksidi tai 20 eq urea-vetyperoksidi dekontaminoi laboratorio-olosuhteissa kaikki tutkitut agenssit 30 minuutissa.
- Reaktioissa muodostuu: VX → EMPA, GB → IMPA ja HD → HDO ja CEVS-O
- Biologisten aseiden tutkimus on kesken
- Vasta alustavia tuloksia pintakokeista
- Patenttihakemus jätetty Helsingin yliopiston toimesta → v. 2013 CBRN dekontaminaation markkinat 5,8 miljardia \$, v. 2020 arvioitu 8,3 miljardia \$



Jatkohanke 2016 →?

Biodecon on osana uutta hanketta ”Kemiallisten taisteluaineiden hajoamistuotteiden ja tuhoamisliuoksien akuutin toksisuuden tutkiminen ihmissoluilla”

- ✓ Uutta tietoa kemiallisten taisteluaineiden hajoamistuotteiden ja simulanttiyhdisteiden sekä mellakantorjunta-aseiden akuutista toksisuudesta ihmiselle
- ✓ Matine rahoitushakemus jätetty 2015



Kiitos !

- VERIFINin henkilökunta, erityisesti
 - Risto Hakala (nykyisin Bayerilla)
 - Harri Koskela
 - Maaret Karjalainen
 - Annette Pettersson
- Helsingin yliopisto
- PVTUTKL: Heikki Seulanto, Tuuli Haataja ja Antti Åhman
- MATINE



VERIFIN

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI